

**Über die Fehlorderungsänderung
im Nickeloxyd**

Maria Rau



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555411_0030

ÜBER DIE FEHLORDNUNGSÄNDERUNG IM NICKELOXYD

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Maria Rau

aus

Kempton

September 1957

Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 1957

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab,

Vorstand des Physikalisch-Chemischen Instituts, möchte ich für die Überlassung des Themas und für die Anleitung und die wertvollen Hinweise zu dieser Arbeit herzlich danken.

Ebenso ist es mir ein Bedürfnis, auch an dieser Stelle der

Th. Goldschmidt A.-G., Essen,

für die mir während der Durchführung der Arbeit zuteil gewordene finanzielle Unterstützung meinen Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung

Vorbemerkung	1
Die Fehlordnung in nicht stöchiometrisch zusammengesetzten Kristallen	3
Halbleitereigenschaften des Nickeloxyds	3
Problemstellung	5

Experimenteller Teil

Die Ausgangsstoffe	7
a) Molybdänoxyd	7
b) Darstellung der Nickeloxydpräparate	7
c) Darstellung der Reaktionsgemische	9
d) Darstellung von Nickelmolybdat	9

Aufnahme der Extinktionskurven

Apparatur	10
Einfüllen der Probenhalter	12
Der Vergleichsstandard	13
Diskussion der Fehlerquellen	15

Versuchsergebnisse

a) Untersuchung der Ausgangskomponenten	17
b) Untersuchung der Reaktionsgemische vor dem Erhitzen	18
c) Die Absorptionsbestimmung der getemperten Gemische	20
d) Die Absorptionsspektren der Nickelmolybdate	31
e) Vergleich der Nickelmolybdatbildung bei den Proben 1, 2 und 3.	31

Besprechung der Ergebnisse

a) Bereits durchgeführte Bestimmungsmethoden der verschiedenen Fehlordnungstypen	37
b) Die Geschwindigkeitskonstante der Nickelmolybdatbildung	38
c) Diskussion der Änderung der Aktivierungsenergie	40
d) Überlegungen zu den energetischen Verhältnissen im fehl- geordneten Gitter	46
e) Die Gitterselbstdiffusion	48
f) Auswertung nach der korpuskularen Fehlordnungstheorie	49
g) Betrachtung der Elektronenfehlordnung an Hand des Bänder- Modells	53

h) Hypothese des Reaktionsmechanismus	55
i) Vergleich mit der Fehlorderungsänderung im Zinkmischoxyd	57
Zusammenfassung	58
Literaturverzeichnis	59

Einleitung

Die Probleme der Festkörperchemie gewannen seit dem von HEDVALL (Lit. 1) im Jahre 1912 erbrachten ersten absoluten Beweis für die Realität von Reaktionen im festen Zustand immer mehr an Bedeutung, sowohl für die Wissenschaft als auch für die Technik. In die zahlreich sich ansammelnden Einzelergebnisse brachten vor allem die Schulen von HEDVALL (Lit. 2), TAMMANN (Lit. 3) und JANDER (Lit. 4) eine erste Systematisierung. Während aus dem umfangreichen Untersuchungsmaterial wertvolle Kenntnisse über einzelne Faktoren, welche bei dieser Reaktionsart eine Rolle spielen, hervorgingen — wie z.B. der Einfluss der Vorbehandlung der Präparate (Lit. 5) oder der Art der Vermischung der Komponenten (Lit. 6) auf die Reaktionsfähigkeit eines Systems —, konnte doch verhältnismässig lange Zeit über den Reaktionsmechanismus keine Aussage gemacht werden.

Insbesondere machte die Klärung des An- und Abtransports der Reaktionspartner grosse Schwierigkeiten. Erstmals wurde von TAMMANN (Lit. 7) in einer Untersuchung über den Mechanismus der Metalloxydation dargetan, dass hier der Antransport der Ausgangsstoffe durch die gebildete Reaktionsschicht erfolgt und geschwindigkeitsbestimmend ist. Es wurde versucht, aus Diffusionsmessungen Anhaltspunkte über den Reaktionsmechanismus zu erhalten. Die Bestimmung der Eigendiffusion nach der von HEVESY (Lit. 8) entwickelten Messmethode gewährte Einblick in das Transportgeschehen in fester Phase.

Ein entscheidender Fortschritt in der Aufklärung des Mechanismus von Festkörperreaktionen wurde durch die erstmals von FRENKEL (Lit. 9) im Jahre 1926 aufgestellten, von WAGNER u. SCHOTTKY (Lit. 10, 11) erweiterte Fehlordnungstheorie erzielt. Danach treten bei Realkristallen Gitterstörungen auf, welche durch Leerstellenbildung oder Zwischengitterplatzbesetzung hervorgerufen werden.

Nach diesen Modellvorstellungen konnten Transportvorgänge durch eine Leerstellen- bzw. Zwischengitterplatzwanderung der diffundierenden Teilchen erklärt werden. Die Untersuchung von Festkörperreaktionen unter Berücksichtigung der Fehlordnungstheorie führte zur einfachen modellmässigen Deutung von Reaktionsmechanismen, wie schon die Ergebnisse von WAGNER u. KOCH (Lit. 12) über einfache Additionsreaktionen (Doppelsalzbildung, Spinellbildung) zeigen.

Zur weiteren Klärung des Reaktionsmechanismus ist vor allem die Kenntnis der dabei auftretenden Zwischenstufen und Aktivitäten erforderlich. Die Beobachtung der Änderung von Farbe, Dichte, Adsorption gegenüber gelösten Farbstoffen, des Wärmeinhalts, der magnetischen Suszeptibilität, von katalytischen und zahlreichen anderen Eigenschaften an verschiedenen hoch erhitzten Pulver-

gemischen, welche vor allem von HÜTTIG (Lit. 13), JANDER (Lit. 14) u. FRICKE (Lit. 15) ausgeführt wurde, gewährte auch in dieses Gebiet genügend Einblick, so dass heute der Mechanismus von Festkörperreaktionen in vielen Fällen als geklärt angesehen werden kann.

Es hat sich hierbei gezeigt, dass der zeitliche Ablauf einer Reaktion im festen Zustand einerseits durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsteilnehmer und andererseits durch die Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion bestimmt wird. Während letztere hauptsächlich bei gasaufnehmenden bzw. -abgebenden Festkörperreaktionen, wobei lockere und poröse Reaktionszonen gebildet werden, ausschlaggebend ist, sind Reaktionen, bei denen nur feste Komponenten beteiligt sind, zumeist diffusionsbestimmt. Bei der zweiten Art ist die Reaktionsgeschwindigkeit also durch die Geschwindigkeit, mit der die Komponente A in das Gitter der Komponenten B und ausserdem durch die bereits gebildete Reaktionsschicht hindurchdiffundiert, bzw. wie rasch bei Platzwechselreaktionen der Platzwechsel erfolgt, gegeben.

Da nun die Diffusionsgeschwindigkeit durch den Gitterzustand bestimmt wird, kann sie durch die Änderung der Ordnung der einen Komponente im Gitter weitgehend beeinflusst werden; die Diffusionsgeschwindigkeit wird umso grösser, je stärker die Fehlordnung im Kristallgitter ist. Nach JANDER ist in einem Gitter Diffusion überhaupt erst dann möglich, wenn Fehlordnung vorliegt.

Von den zahlreichen Möglichkeiten, den Reaktionsablauf im festen Zustand zu kontrollieren, seien noch die wichtigsten Methoden angeführt. Die Untersuchung durch Bestimmung des Emaniervermögens geht auf HAHN u. MÜLLER (Lit. 16) zurück. TAMMANN (Lit. 17) verfolgte den Reaktionsablauf durch Leitfähigkeitsmessungen und stellte durch Aufnahme von Erhitzungskurven qualitativ die Temperatur des merklichen Reaktionsbeginns fest. Die thermische Analyse, welche vor allem von HEDVALL (Lit. 18) entwickelt wurde, findet heute vielfach bei Systemen mit leicht messbarer Wärmetönung Anwendung. JANDER (Lit. 19) bestimmte durch Wägung den Reaktionsumsatz. Zu genauen Resultaten führt vor allem auch die Kontrolle durch chemische Analyse; da diese jedoch häufig recht langwierig und umständlich ist, wird sie meist durch eine der oben angeführten Methoden ersetzt.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Fehlordnung an definiert verschiedenartigen Nickeloxydpräparaten durch Beobachtung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung mit Molybdänoxid untersucht, wobei der Umsatz durch Extinktionsmessungen verfolgt wurde.

Die Fehlordnung in nicht stöchiometrisch zusammengesetzten Kristallen

Die von FRENKEL (Lit. 9), SCHOTTKY (Lit. 10) u. WAGNER (Lit. 11) entwickelten Fehlordnungsmodelle behandeln die reversible Fehlordnung in einem Kristall, welche als Funktion von Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung der den Kristall umgebenden Atmosphäre, bei den herrschenden Bedingungen jeweils resultiert. Während sich FRENKEL nur mit der Fehlordnung rein stöchiometrisch zusammengesetzter Ionenkristalle beschäftigte, erweiterte WAGNER die Fehlordnungstheorie auf nichtstöchiometrische Ionenkristalle.

Bei dieser Art von Realkristallen, für die das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen erst bei $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$ strenge Gültigkeit gewinnt, tritt eine am Aufbau des Kristalls beteiligte Komponente im Überschuss auf. Ein Überschuss der Komponente A kann nun auf Zwischengitterplatzbesetzung im Ionenteilgitter A zurückgeführt werden; er kann jedoch auch durch eine Leerstellenbildung im Ionenteilgitter B verursacht werden. In welchem Ionenteilgitter Fehlordnung auftritt, hängt von den energetisch günstigeren Bedingungen ab. Im allgemeinen tritt Ionenfehlordnung in dem Teilgitter auf, dessen Gitterbausteine einen kleineren Ionenradius, eine geringere Deformierbarkeit und eine grössere Beweglichkeit besitzen. FRENKEL, SCHOTTKY u. WAGNER schufen durch ihre ersten Modellbilder die Voraussetzung für die heutige korpuskulare Fehlordnungstheorie.

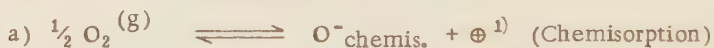
Von grossem Interesse sind die Fehlordnungserscheinungen anorganischer Oxyde, welche zumeist durch geringe Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung zustandekommen. Der Kationenüberschuss ist mit dem Auftreten von quasi-freien Elektronen und der Anionenüberschuss mit dem Vorhandensein von Defektelektronen verknüpft. Zwischen dem Fehlordnungsgrad dieser Verbindungen und ihrer elektrischen Leitfähigkeit besteht folglich ein enger Zusammenhang, so dass durch die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften Rückschlüsse auf die Fehlordnung gemacht werden können. Die Kopplung von elektrischer Leitfähigkeit und Fehlordnung ist bei der Stoffklasse der Halbleiter, der auch das Nickeloxyd angehört, von grosser Bedeutung.

Halbleitereigenschaften des Nickeloxys

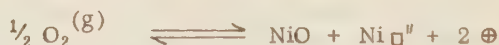
Das Charakteristikum für Halbleiter ist das Absinken der elektrischen Leitfähigkeit auf 0 am absoluten Nullpunkt und der positive Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit. Fast alle festen Oxyde konnten als Halbleiter ermittelt werden. Je nach dem Charakter ihrer Leitfähigkeit werden sie als n-Leiter bei Metallüberschuss, als p-Leiter bei Metalloidüberschuss und als Eigenhalbleiter bei stöchiometrischer Zusammensetzung bezeichnet.

Die elektrische Leitfähigkeit des Nickeloxyds, welche bei Z.T. sehr gering ist ($10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), jedoch mit steigender Temperatur sehr stark zunimmt, ist auf einen Sauerstoffüberschuss im Gitter zurückzuführen. Sie wird durch den umgebenden Sauerstoffdruck der Atmosphäre stark beeinflusst. Nach den Ergebnissen von BAUMBACH u. WAGNER (Lit. 20), HAUFFE u. BLOCK (Lit. 21) wird sie mit O_2 -Druckerhöhung grösser, was mit einem Mehrgehalt an Sauerstoff im Gitter erklärt werden kann. Aus räumlichen und energetischen Gründen dürfte dabei der Einbau des Sauerstoffs auf Zwischengitterplätzen unwahrscheinlich sein, so dass die Gitterstörung im Nickeloxyd auf der Ausbildung von Leerstellen im Kationteigitter beruht.

Der Einbau des Überschusssauerstoffs kann unter Berücksichtigung der Messergebnisse über die Sauerstoffdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit (Lit. 20) und der Daten aus Chemisorptions- und Leitfähigkeitsmessungen (Lit. 22) durch folgende zwei Teilschritte beschrieben werden:



Bei genügend hohen Temperaturen erfolgt der Einbau unmittelbar mit der Chemisorption, so dass im Bruttovorgang nach der Gleichung:



je eingebautes Sauerstoffatom eine zweiwertige Leerstelle erzeugt wird, deren Ladung sich auf benachbarte Nickel-Ionen verteilt. Nach der chemischen Betrachtungsweise können diese auch als dreiwertig positiv geladene Nickel-Ionen aufgefasst werden. Die auf diese Weise entstandenen Elektronenlöcher, die sog. Defektelektronen, übernehmen den Ladungstransport im Gitter.

Die stöchiometrische Abweichung im Nickeloxyd kann durch eine rein chemische Analyse nicht mehr bestimmt werden. Bei der Proportionalität zwischen Leerstellengehalt und Defektelektronenkonzentration kann jedoch aus Leitfähigkeitsmessungen eine Abschätzung des Fehlordnungsgrades im Kationteigitter gewonnen werden. Dabei wird der Stromtransport ausschliesslich von den Defektelektronen geleistet, da die Beteiligung einer Ionenleitung wegen der 10^3 - 10^5 mal grösseren Beweglichkeit der Defektelektronen ausgeschlossen ist.

¹⁾ $\oplus$ Symbol für Defektelektron

²⁾ $\text{Ni} \square''$ Symbol für zweiwertige Nickelleerstelle

Problemstellung

Die Fehlordnung im Nickeloxydgitter kann durch Einbau anderswertiger Kationen definiert verändert werden. Nach den Ergebnissen von VERWEY und Mitarbeitern (Lit. 23) steigt die elektrische Leitfähigkeit des Nickeloxys bei Einbau von kleinen Mengen Lithiumoxyd stark an, was einer Zunahme der Defektelektronen entspricht. Durch Zusätze von höherwertigen Kationen in Form von Chromoxyd nimmt sie ab, wie HAUFFE u. BLOCK (Lit. 24) zeigen konnten.

Es galt nun die Frage zu klären, welcher Art die Fehlordnungsänderungen im Nickeloxydgitter beim Einbau von Lithium- und Chrom-Ionen sind.

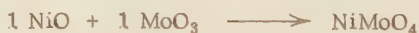
Wie oben bereits ausgeführt wurde, hängt die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen massgeblich von der Gitterordnung ab. Durch Beobachtung der Reaktionskinetik der diffusionsbestimmten Additionsreaktion im festen Zustand zwischen Nickeloxyd und Molybdänoxyd (MoO_3) war somit die Möglichkeit gegeben, bei Verwendung von verschieden dotierten Nickeloxydpräparaten Anhaltspunkte für die wahrscheinliche Fehlordnungsänderung zu erhalten.

Experimenteller Teil

Die Reaktion zwischen basischen Oxyden und dem sechswertigen Molybdän-oxyd im festen Zustand wurde eingehend von TAMMANN (Lit. 25) u. JANDER (Lit. 26) untersucht. JANDER stellte fest, dass auch bei nicht stöchiometrischer Vermischung der beiden Ausgangsstoffe stets ein normales Molybdat, $\text{Me}^{\text{II}}\text{MoO}_4$ gebildet wird.

Nach dem Berthelot schen Prinzip ist bei einer Reaktion, bei welcher nur feste Phasen beteiligt sind und daher keine äussere Arbeit geleistet werden muss, die Wärmetönung die Triebkraft. Die Richtung ist also durch den exothermen Ablauf gegeben. Für die Nickelmolybdatbildung beim Erhitzen des pulverförmigen Gemenges von NiO und MoO_3 , welche erstmals von DE CARLI (Lit. 27) beobachtet wurde, sind in der Literatur bis jetzt noch keine calorischen Daten angegeben. Für die entsprechende Umsetzung zwischen PbO und MoO_3 konnte TAMMANN die Reaktionswärme zu 32.1 kcal Mol ermitteln. Bei der Anwendung der differentiellen Thermoanalyse auf unser System konnten wir keine Wärmetönung messen; dies lässt auf eine geringe und nur langsame Wärmeentwicklung, und damit auf eine kleine Triebkraft schliessen. Wir haben jedoch diese Reaktion gewählt, da die graugrüne Farbe (bei den dotierten Nickeloxypreparaten grauschwarz und graubraun) des Ausgangsgemisches mit zunehmender Molybdatbildung kontinuierlich über Zwischenschattierungen in ein liches Gelbgrün übergeht. Durch Beobachtung der Extinktionsänderung an verschiedenen hoch erhitzten Proben können damit ohne weiteres qualitative Aussagen über die Reaktionskinetik gemacht werden.

Erhitzt man ein stöchiometrisches Gemisch von NiO und MoO_3 , so setzt bei ca 500°C die Umsetzung zu Nickelmolybdat ein.



Wie bei fast allen Festkörperreaktionen liegt das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite des Reaktionsproduktes, so dass nach genügend langer Erhitzungsdauer ein fast völliger Umsatz erreicht wird.

Um Einblick in die Fehlordnungsänderungen von verschiedenen dotierten Nickeloxiden zu gewinnen, wurden äquivalente Mengen der Nickeloxypreparate mit Molybdänoxyd isotherm bei verschiedenen Temperaturen und gleichen Temperungszeiten der Reaktion unterworfen und die Reaktionsgeschwindigkeit qualitativ durch Extinktionsmessungen ermittelt.

Es wurden Pulvergemische folgender Zusammensetzung untersucht:

- 1.) NiO (ohne Zusatz) + MoO_3
- 2.) $(\text{NiO} + 1 \text{ Mol}\% \text{ Li}_2\text{O}) + \text{MoO}_3$
- 3.) $(\text{NiO} + 1 \text{ Mol}\% \text{ Cr}_2\text{O}_3) + \text{MoO}_3$.

Die Ausgangsstoffe

a) Molybdänoxyd.

Molybdänoxyd wurde in Form des käuflichen MoO_3 p.a. von Riedel de Haën verwendet. Da die thermischen Daten des MoO_3 später noch eine Rolle spielen, seien sie hier noch angeführt: Reines Molybdänoxyd färbt sich beim Erhitzen gelb und beginnt ab 610°C zu sublimieren. Der MoO_3 -Dampf verdichtet sich beim Abkühlen zu farblosen kristallinen Flittern. Der Festpunkt liegt bei 795°C .

b) Darstellung der Nickeloxydpräparate.

Als Ausgangsmaterialien wurden $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, reinst kobaltfrei, von Merck, Li_2CO_3 reinst, DAB 6 von Merck und $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ reinst von Merck verwendet.

Das Nickelnitrat wurde in wenig Wasser gelöst und filtriert. Um eine möglichst homogene Verteilung der Zusatz-Ionen im Nickeloxyd zu erreichen, wurden Chromnitrat und Lithiumcarbonat ebenfalls aufgelöst und im Mengenverhältnis von 2 Mol% $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ (2 Mol% $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 1 \text{ Mol}\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$) und 1 Mol% Li_2CO_3 jeweils zu 1 Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ gegeben. Die Lösungen wurden zur Trockne eingedampft und der stark zusammengebackene Rückstand fein pulverisiert. Anschliessend wurden dann die Nickelnitratproben im Glühofen bei 850°C zersetzt und sechs Stunden lang bei dieser Temperatur geglüht. Durch fünfstündiges Mahlen in der Achatreischale der Pulvermühle wurden die hochgeglühten Nickeloxyde auf möglichst gleiche Korngrösse gebracht.

Die Nickeloxydpräparate wurden in einer für die beabsichtigte Untersuchungsreihe ausreichenden Menge auf Vorrat hergestellt. Somit stand für sämtliche Untersuchungen stets das gleiche Präparat mit denselben Eigenschaften zur Verfügung.

Nach WAGNER (Lit. 28) ist eine vollständige Auflösung von geringem Fremdzusatz dann möglich, wenn die Ionenradien der Kationen annähernd gleich sind.

Beim Vergleich der Ionenradien von $\text{Ni}^{++} = 0.78 \text{ \AA}$, $\text{Li}^+ = 0.78 \text{ \AA}$ und $\text{Cr}^{+++} = 0.65 \text{ \AA}$ dürfte die Annahme einer vollständigen Durchmischung berechtigt sein. Auch die unterschiedliche Farbe der drei Nickeloxydproben befürwortet das Vorhandensein eines homogenen Mischkristalls. Während das reine Nickeloxyd hellgrün gefärbt ist, weist das chromhaltige Präparat eine gelb- bis braungrüne und das lithiumhaltige eine schwarze Färbung auf.

Diese Farbänderung kann bereits beim reinen Nickeloxyd durch unterschiedliche Vorbehandlung erzielt werden. Erhitzt man z.B. Nickeloxyd im Hochvakuum auf 1000°C und schreckt auf Zimmertemperatur ab, so wird ein grün-gelb gefärbtes Oxyd erhalten. Dagegen entsteht beim Glühen auf 800°C unter 1 Atm. Sauerstoff ein schwarzgrün gefärbtes Produkt. Nachdem aus der Zunahme der Leitfähigkeit mit dem Sauerstoffdruck auf einen grösseren Fehlordnungsgrad geschlossen werden darf, kann auch die Farbänderung, welche durch die unterschiedliche Gasatmosphäre hervorgerufen wurde, als Indikator für den Gitterzustand betrachtet werden. In gleicher Weise lässt sich die durch Fremd-Ioneneinbau verursachte Verfärbung auf eine Änderung der Energieverhältnisse zurückführen (KRÖGER, VINK u. VAN DEN BOOMGARD (Lit. 29).

Das Phänomen des Farbübergangs bei wechselnder Gitterordnung konnte auch bei anderen Oxyden festgestellt werden; so fanden JOHNSON u. WEYL (Lit. 30) dass sich das weisse Titandioxyd mit zunehmender Überschusselektronenkonzentration blau färbt.

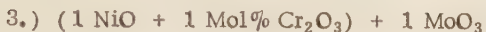
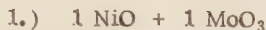
Einen weiteren Beweis für die homogene Verteilung der Zusatz-Ionen im Nickeloxyd brachte das Ergebnis der Schüttgewichtsbestimmung bei den drei Proben. Ein enges Gläschen mit einem Volumen von 5.07 ccm wurde mit den Oxyden gleichmässig gefüllt und gewogen. Aus den ermittelten Pulvergewichten wurde das Schüttgewicht, das ist das Gewicht von 1 ccm, errechnet. Die Messdaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 Schüttgewichte der Nickeloxydpräparate

Probe	Füllgewicht	Schüttgewicht
Reines Nickeloxyd	22.0184 g	4.34 g/ccm
$\text{NiO} + 1 \text{ Mol \% } \text{Li}_2\text{O}$	22.8044 g	4.49 "
$\text{NiO} + 1 \text{ Mol \% } \text{Cr}_2\text{O}_3$	18.7834 g	3.70 "

Durch den Einbau der Lithium-Ionen wird das Schüttgewicht des reinen Nickeloxys erhöht, die Auflösung von Chrom-Ionen führt zu einer starken Erniedrigung. Bei ungleichmässiger Verteilung der Fremd-Ionen wären derartig differenzierte Effekte kaum zu erwarten.

c) Darstellung der Reaktionsgemische.



Molybdänoxid wurde im oben angegebenen Mengenverhältnis mit den Nickeloxydpräparaten zusammengewogen und durch Schütteln gut vermengt. Da die Reaktionsgeschwindigkeit vom Vermischungsgrad der Komponenten stark beeinflusst wird (Lit. 6), wurden die Proben anschliessend noch 4 Stunden lang in der Kugelmühle verrieben, um eine möglichst gleichmässige Verteilung zu erhalten.

Die drei Pulvergemische wurden gleichzeitig im Tiegelofen bei konstanter Temperatur der Reaktion unterworfen. Die Wahl der geeigneten Versuchsbedingungen richtete sich nach den Ergebnissen aus Vorversuchen. Für eine gute Auswertung der gemessenen Extinktion schien danach eine Reaktionsdauer von 1 Stunde bei den jeweiligen Temperaturen ausreichend. Es wurden jedoch auch längere Reaktionszeiten von 2, 15 und 45 Stunden angewandt, um Umsatzsteigerungen mit der Zeit zu erfassen. Das Reaktionsgeschehen wurde im Temperaturbereich von 400-850°C im Intervall von jeweils 50°C untersucht. Wie später noch beschrieben wird, macht sich bei Temperaturen über 650°C die Sublimation des MoO_3 in der Extinktionskurve bemerkbar.

Nach dem Tempern liess man die Reaktionsgemische im Exsiccator auf Z.T. abkühlen. Vor der spektroskopischen Auswertung wurden die Pulvergemische, welche aus verschiedenen stark gefärbten Körnern zusammengesetzt waren, in der Achatreibschale möglichst fein und gleichmässig verrieben, bis eine homogene Färbung des ganzen Gemischs erreicht war.

d) Darstellung von Nickelmolybdat.

Um für Vergleichszwecke auch die Extinktionskurve des reinen Nickelmolybdates heranziehen zu können, wurde dieses Präparat nach einer von JANDER (Lit. 31) für Molybdatherstellung angegebenen Methode gewonnen:

Das Molybdänoxid wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, der grösste Teil des überschüssigen Ammoniaks weggekocht und die Lösung mit Essigsäure neutralisiert. In der Siedehitze wurde dann eine äquivalente Menge an Nickelnitratlösung zugefügt und mit Essigsäure schwach angesäuert. Der feinkörnige gelbgrüne Niederschlag wurde mit Wasser mehrmals dekantiert, abgenutscht

und mit Wasser gründlich ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Pulver im Ofen noch bei 600° C vier Stunden geglüht.

In gleicher Weise wurden auch das Li-haltige und das Cr-haltige Nickel-molybdat, entsprechend den bei der Festkörperreaktion entstehenden, hergestellt. Der Chromzusatz wurde in Form von Chromnitrat im Mengenverhältnis 2 Mol% zu 1 Mol, das Lithium als Lithiumcarbonat 1 Mol% : 1 Mol der Nickelnitrat-lösung zugefügt.

Aufnahme der Extinktionskurven

Nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz ist der Logarithmus des Verhältnisses von eingestrahelter zu austretender Lichtintensität gleich der Extinktion eines Stoffes. Zwischen der Grösse der Extinktion und der Farbstoffkonzentration herrscht eine direkte Proportionalität.

$$\log \frac{\Phi_0}{\Phi} = E_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot s$$

(c = Konzentration, s = Schichtdicke; diese beiden Grössen sind bei der Reflexionsmessung an Pulveroberflächen in der Grösse des Oberflächengehalts an absorbierenden Teilchen vereinigt.)

Bei der Untersuchung unserer Reaktionsgemische setzt sich die gemessene Grösse additiv aus den Extinktionsanteilen der einzelnen im Gemisch enthaltenen Komponenten, nicht umgesetztes NiO und MoO₃ und gebildetes NiMoO₄, zusammen.

Apparatur.

Die Extinktionskurven der Proben wurden im lichtelektrischen Spektral-photometer PMQ II von Zeiss, welches nach dem Ausschlagsverfahren arbeitet, aufgenommen. Die getrennte Ausführung von Leuchte, Monochromator, Empfänger-gehäuse und Anzeigegerät gestattet eine vielseitige Verwendung der Appa-ratur, da je nach der Versuchsabsicht Änderungen vorgenommen werden können. Für die Reflexionsmessung wurde an Stelle der für die Aufnahme von Lösungs-spektren vorgesehenen Leuchte eine bewegliche Tischlampe verwendet; für die Halterung der Proben war ein Zusatzgerät vorhanden. Die Aufstellung der Appa-ratur wurde einmalig festgelegt und konstant beibehalten.

Im Monochromator mit Quarzoptik sind die Prismen in LITTROW-Aufstellung angeordnet, wodurch für jede gewünschte Wellenlänge ein Minimum der Ab-lenkung erreicht wird. Austritts- und Eintrittsspalt sind durch Quarzlinen abge-deckt. Vor dem Austrittsspalt befindet sich ein Revolver mit Streulichtschutz-filtern. Die Öffnung von Eintritts- und Austrittsspalt erfolgt gemeinsam durch

Drehen einer Trommel, auf welcher die Spaltbreite in mm angegeben ist. Die durch Drehen des Prismas eingestellte Wellenlänge wird auf einer beleuchteten Skala abgelesen. Von Zeit zu Zeit wurde die richtige Justierung der Wellenlängenskala unter Verwendung der bekannten Wasserstofflinien der Wasserstofflampe nachgeprüft.

In unmittelbarer Berührung mit dem Austrittsspalt des Monochromators wurde das Empfängergehäuse angebracht, in welchem Photozelle (MC 100rV), Elektronenvervielfacher (sP 28) und die Stabilisatoren für Leuchte und Vervielfacher untergebracht sind. Konstante Spannung und Stromstärke ist bei der Arbeitsweise dieses Geräts Voraussetzung, da Stromschwankungen an der Leuchte und am Vervielfacher zu grossen Messfehlern führen würden.

Aus Testversuchen ging hervor, dass als Strahlungsempfänger in dem von uns untersuchten Spektralbereich von 250-750 μ die Verwendung des Sekundärelektronenvervielfachers allein genügte. Der durch die auffallende Lichtintensität erzeugte Photostrom der Stärke

$$i = C \cdot \phi$$

wird durch Sekundäremission aus geeigneten Dynoden multiplikativ vervielfacht. Im Anzeigegerät, welches mit zusätzlichen Verstärkern ausgestattet ist, kann der resultierende Photostrom noch um Potenzen verstärkt werden. Zur Aufnahme von sehr schwachen Lichtintensitäten kann durch Erhöhung der Betriebsspannung am Vervielfacher die Stromstärke noch weiter gesteigert werden. Am Galvanometer des Anzeigegerätes wird die Grösse des von der auffallenden Strahlungsintensität hervorgerufenen Photostroms abgelesen. Auf der Lichtmarkenskala des Galvanometers ist die dem Photostrom proportionale Extinktion und Durchlässigkeit im logarithmischen Masstab aufgetragen.

Das Zusatzgerät für die Aufnahme der Extinktion an Pulveroberflächen wird in Abb. 2 gezeigt. Der um eine Horizontalachse schwenkbare Halterflügel wird von einem Metallreiter getragen. An beiden Flügelenden werden Probe und Vergleichsstandard mit einer Federvorrichtung eingeklemmt; die Messoberfläche steht dabei senkrecht im Strahlengang. Durch Umschwenken des Flügels wird jeweils Probe oder Vergleichsstandard in den Strahlengang gebracht.

Der Abstand zwischen Halter und Monochromatorspalt wurde so gewählt, dass das Prisma durch das an der Pulveroberfläche reflektierte Licht vollausgeleuchtet wurde. Für die Vollaussleuchtung war ein Abstand von ca 15 cm erforderlich. In dieser Entfernung vom Monochromator wurde die Haltevorrichtung auf der Laufschiene der Apparatur justiert.

Die benützte Lampe war am Ständer und Lampenkopf beweglich. Sie wurde an der Rückwand des Monochromators so aufgestellt, dass die Pulveroberfläche unter einem Einfallswinkel von 30° bestrahlt wurde. Durch eine im stabförmigen Lampenkopf angebrachte Sammellinse konnte die gesamte ausgestrahlte Lichtintensität auf die Ausleuchtung der Pulveroberfläche konzentriert werden.

Das Blockschema ist in Abb. 1 angedeutet.

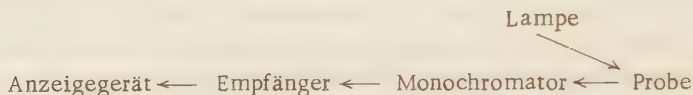


Abb. 1 Schema der Photometeraufstellung

Einfüllen der Probenhalter

Die von Zeiss hergestellten Substanzhalter und Einfüllvorrichtungen waren wegen der zu ihrer Füllung erforderlichen grossen Substanzmenge (ca 30 g) für unsere Zwecke unbrauchbar. Es wurden daher Substanzhalter mit geringerem Füllvolumen und die im Masstab entsprechend verkleinerten Einfüllvorrichtungen angefertigt.

Die Substanzhalter sind flache Nickelringe mit aufschraubbaren Böden. Der Aussendurchmesser der von Zeiss hergestellten Halter wurde beibehalten, einerseits um eine Abänderung des Schwenkflügels zu vermeiden, und andererseits um eine vollständige Neuanfertigung der Einfüllvorrichtung zu umgehen. Durch Verkleinerung des Innendurchmessers wurde ein Volumen geschaffen, zu dessen Füllung nur 5 g Reaktionsgemisch nötig waren. Um eine störende Reflexion an der dadurch entstehenden grossen Metalloberfläche auszuschalten, wurden die Nickelringe elektrolytisch geschwärzt. Der Probenhalter wird in Abb. 2 gezeigt.

Eine möglichst weitrgehende Konstanz von Füllichte und Oberfläche bei den zu untersuchenden Proben wurde durch die Verwendung der Einfüllvorrichtung gewährleistet. Diese besteht aus einem flachen Nickelzylinder, dessen Boden mit einer matten Glasplatte belegt ist, und einem mit einem Nickelkolben versehenen aufschraubbaren Deckel (s. Abb. 2, Seite 13).

Zur Einfüllung der Pulver wurden die Halteringe ohne Boden mit zur Glasplatte gekehrter Oberfläche eben in den Zylinder eingelegt und justiert. Durch einen auf den Halterring aufgeschraubten offenen Zylinder wurde die Probe eingefüllt. Das Pulver lag also direkt auf der Glasplatte auf. Die Einfüllhöhe wurde aus Vorversuchen ermittelt und bei allen weiteren Untersuchungen konstant beibehalten.

Photokopie
siehe Original

Abb. 2 Probenhalter

Beim Aufschrauben des Deckels presste der Nickelkolben, welcher eben in den Füllzylinder passte, das Pulver gleichmässig gegen die Glasplatte. Durch diese Methode wurde die gewünschte gleichbleibende Dichte und Oberfläche des Pulvers im Substanzhalter erreicht. Nach dem Abnehmen von Deckel und Füllzylinder wurde auf den Halterring der Boden aufgeschraubt und der Probenhalter durch eine von der Aussenseite eingeführte Schraube aus dem Zylinder gehoben.

Die Einfüllvorrichtung wurde mit einem auf die Ringöffnung unserer Probenhalter abgepassten Kolben und Füllzylinder versehen, sonst jedoch unverändert zum Einfüllen verwendet.

Der Vergleichsstandard.

Die Extinktion der untersuchten Proben wurde auf die spektrale Intensitätsverteilung des reflektierten Lichts eines weissen Porzellanstandards von Zeiss, welcher im gemessenen Wellenlängenbereich praktisch nicht oder nur schwach absorbiert, bezogen. Im Vergleich zu dem als Weiss-Standard häufig verwendeten Bariumsulfat- und Magnesiumoxydpulver besitzt dieser Standard den Vorteil, dass er gegen Luft- und Feuchtigkeitseinflüsse unempfindlich ist und seine Oberfläche sehr leicht sauber gehalten werden kann. Bei leichter Verschmutzung wird die Porzellanplatte mit Wasser und Seife gewaschen, mit aqua dest. gut abgespült und an der Luft getrocknet.

Ausführung der Messung.

Da infolge der Erwärmung von Leuchte und Anzeigegerät gleich nach der Einschaltung des Photometers noch keine konstanten Verhältnisse vorliegen, wurde das Gerät stets 10 Minuten vor dem Messbeginn bei geschlossenem Monochromatorspalt in Betrieb gesetzt.

Nach der Kontrolle des mechanischen Nullpunkts wurde das Galvanometer in den normalen Messkreis eingeschaltet und der elektrische Nullpunkt mit Hilfe eines Reglers eingestellt. Da die Nullpunktslage während der Messdauer Schwankungen unterworfen war, wurde sie im Laufe der Messung öfters nachkontrolliert.

Durch die spektrale Zerlegung und durch Streuverluste bei der Reflexion treffen nur geringe Strahlungsintensitäten auf den Empfänger auf. Um die Aufnahme der Extinktion bei grossen Spaltöffnungen zu vermeiden, wurden die Messungen bei höchster Empfindlichkeitsstellung des Photometers durchgeführt. Besonders hohe Extinktionswerte (>1) wurden bei gedrückter Empfindlichkeitstaste abgelesen, wodurch die Empfindlichkeit nochmals um das 10fache gesteigert wird.

Weiss-Standard und Probe wurden in den Schwenkflügel eingeklemmt und das Reflexionsspektrum aufgenommen. Die Messung wurde in der Weise durchgeführt, dass bei der Reflexion am Standard durch Veränderung der Spaltöffnung am Anzeigegerät die Extinktion Null eingestellt wurde. Die Feineinstellung wurde mit dem 100-Punkt-Regler vorgenommen. Durch Umschwenken des Halters wurde dann die Probe in den Strahlengang gebracht und ihre Extinktion direkt am Anzeigegerät abgelesen. Die Extinktion der Probe wurde im Wellenlängenbereich von 350-750 m μ im Messabstand von 10 m μ untersucht. Ab 380 m μ wurde stets das UV-Streulichtschutzfilter vor den Austrittsspalt des Monochromators gebracht.

Das an der Pulverfläche reflektierte Licht setzt sich aus einem regulär reflektierten und einem diffus reflektierten Anteil zusammen. Die Intensität I'' des diffus reflektierten Anteils ist umso grösser, je mehr das auftreffende Licht von den einzelnen Partikelflächen des Pulvers, welche jede beliebige Lage einnehmen können, gestreut wird, d.h. also je mehr solche Streuflächen vorhanden sind und damit je feinkörniger das Pulver ist. Ausserdem hängt der Anteil der regulären Reflexion nach FRESNEL von der Grösse des Einfalls- und Ausfallswinkels ab und ist umso kleiner, je kleiner diese gewählt werden. Ganz ausscheiden jedoch, wie es wünschenswert wäre, lässt sich der reguläre Anteil nicht. So kommt es, dass das gemessene Reflexionsspektrum vom wahren Absorptionsspektrum etwas abweicht. Doch achtet man darauf, dass die Summe von Einfalls- und Reflexionswinkel 45° nicht übersteigt, so kann eine Fehlergrenze erreicht werden, welche unter der Messgenauigkeit liegt. In unserer Anordnung betrug der Einfallswinkel 30° , der Reflexionswinkel 0° .

Diskussion der Fehlerquellen.

Die an unterschiedlich vorehitzten Proben aufgenommenen Extinktionskurven sollten einzig zu Aussagen über die Präparatzusammensetzung führen. Da es sich also um miteinander zu vergleichende Ergebnisse handelt, spielen die systematischen Fehlerquellen, welche bereits durch die Arbeitsweise des Spektralphotometers selbst bedingt sein können, keine Rolle. Die dadurch hervorgerufenen Abweichungen vom wahren Wert wiederholen sich bei allen Messungen in gleicher Weise und stören nur bei der Aufnahme von absoluten Extinktionskurven, die hier nicht vorgesehen ist.

Eine Streuung der Resultate kann jedoch durch die begrenzte Monochromasie des Lichts, welche durch das Auflösungsvermögen des Prismas bestimmt wird, verursacht werden. Im Monochromator wird nicht eine einzelne Wellenlänge ausgeblendet, sondern ein Wellenbündel von mehreren Angström Breite. Werden durch die zu untersuchende Probe die einzelnen Wellenlängen unterschiedlich absorbiert, so macht sich das in der Gesamtintensität des auf den Empfänger auffallenden Lichtstroms bemerkbar. Die Inhomogenität der Strahlung führt vor allem im Bereich des starken Anstiegs oder Abfalls in der Extinktionskurve zu Messfehlern. Zum Vergleich der Extinktionskurven wurden deshalb vor allem Punkte aus dem flachen Kurventeil herangezogen.

Nach der Gleichung

$$\Delta \lambda_e = s \cdot \frac{d\lambda}{ds}$$

wird die effektive Bandbreite des austretenden Wellenbündels auch massgeblich von der Spaltöffnung bestimmt. Der starke Intensitätsabfall der Glühlampe an beiden Enden des gemessenen Spektralbereichs machte trotz der hohen Empfindlichkeit des Photometers ein Arbeiten mit grösserer Spaltöffnung unumgänglich. Doch durch die Verwendung des UV-Streulichtschutzfilters konnten wenigstens im kürzerwelligen Gebiet grössere Abweichungen, welche durch die grössere Spaltöffnung verursacht werden können, ausgeschaltet werden.

Weitere Fehler können durch Intensitätsschwankungen der Strahlungsquelle verursacht werden. Trotz dem eingebauten Stabilisator für die Leuchte wurden während der Messung Schwankungen beobachtet, welche die Messgenauigkeit beeinträchtigten. In ähnlicher Weise wirkte sich die Inkonstanz des Nullpunkts am Galvanometer aus. Bei der hohen Empfindlichkeitseinstellung des Photometers werden mit dem Photostrom zugleich auch seine Schwankungen verstärkt; dadurch wurde ein genaues Ablesen am Galvanometer erschwert.

Auch Unterschiede in der reflektierenden Oberfläche des untersuchten Pulvers müssen als Fehlerquelle in Betracht gezogen werden. Das reflektierte Licht setzt sich aus der Summe von diffuser und regulärer Reflexion zusammen. Je nach dem Zerteilungsgrad des Pulvers ist der Anteil an diffuser oder an regulärer Reflexion grösser, und es ist stets auf möglichst konstante und möglichst kleine Korngrösse der Proben zu achten, um exakte Vergleichswerte zu erzielen.

Um der wahren Extinktionskurve einer Probe möglichst nahe zu kommen, wurden die Messungen mehrmals wiederholt und die Mittelwerte gebildet. In den folgenden Abbildungen werden der besseren Übersicht wegen nur einzelne Extinktionsgrössen durch Punktsymbole hervorgehoben, während die übrigen Werte angenähert aus dem Kurvenverlauf zu ersehen sind.

Aus angeführten Gründen ist bei den Messergebnissen mit einem Fehler von mindestens 3 % zu rechnen.

V Versuchsergebnisse

a) Untersuchung der Ausgangskomponenten.

Durch den Einbau von Fremd-Ionen in ein Grundgitter werden die Energieniveaus desselben beeinflusst (KRÖGER (Lit. 29)). Diese Energieänderung lässt sich beim Nickeloxyd schon an der Farbänderung der dotierten Stoffe feststellen.

Nach der „klassischen Quantentheorie“ werden durch die absorbierten Lichtquanten angeregte Zustände im Molekül erzeugt.

$$h \cdot \nu = E^I - E^{II}$$

Die aufgenommene Strahlung kann je nach ihrer Quantengrösse zu einer Änderung der Elektronenenergie, des Schwingungs- oder des Rotationszustandes im Molekül führen. Der von uns untersuchte Spektralbereich von 350-750 m μ liegt im Gebiet des Elektronenbandenspektrums.

In Abb. 3 sind die Extinktionskurven der drei Nickeloxydpräparate aufgenommen. Es wurde die Extinktion gegen die Wellenlänge aufgetragen.

Nach dem bei 720 m μ liegenden Maximum fällt die Kurve 1 für reines NiO langsam bis 600 m μ ab, verläuft bis 500 m μ sehr flach und steigt dann über drei ange deutete schwache Maxima bei 450, 410 und 380 m μ wieder an. Ab 370 m μ nimmt die Extinktion bis zum letzten gemessenen Messpunkt bei 350 m μ sehr stark zu ($\Delta E = 0.19$). Auch für die anschliessenden Wellenlängen kann ein weiterer Anstieg der Extinktion erwartet werden.

In Kurve 3 sind die Messwerte für das gelbgrüne, chromhaltige Nickeloxyd eingetragen. Mit ihrem Maximum bei 720 m μ verläuft sie zunächst unter der Kurve 1. Durch ihren flacheren Abfall überschneidet sie sich mit dieser bei 620 m μ , wo auch ihr Minimumwert liegt, und steigt dann etwas rascher an. Mit ihrem steilsten Kurvenast zwischen 370 und 350 m μ liegt sie nur knapp über Kurve 1. Die Extinktionsmaxima, welche beim reinen Nickeloxyd gefunden wurden, sind auch bei Kurve 3 erhalten.

Sehr grosse Unterschiede in der Extinktion liegen jedoch beim NiO mit Li-Zusatz vor. Mit einem ΔE von 0.71 liegt sie bei 600 m μ weit über der des reinen Nickeloxys. Ausser dem ausgesprochen flachen Maximum bei 520 m μ lassen sich noch zwei kleine Maxima bei 400 und 360 m μ in der Kurve 2 erkennen. Der schwarzen Farbe des Präparats entsprechend besitzt die Kurve nur geringe Steigungen. Im Gegensatz zu den Kurven 1 und 3 fällt sie ab 360 m μ ab.

Zwischen den Extinktionen der Präparate 1 und 3 kann immerhin noch eine eingeschränkte Parallelität festgestellt werden. Dagegen sind die Abweichungen der Extinktion des lithiumhaltigen Präparats besonders gross. Die gemessene Differenz der E_{λ} -Werte kann auf die Verschiedenheit der Anregungsmöglichkeiten der drei Oxyde zurückgeführt werden. Die zur Anregung des Leuchtelektrons benötigte hohe Energie kann durch die unterschiedliche Defektelektronenkonzentration beeinflusst werden. Durch die Änderung der Fehlordnung können andere Bedingungen für die Anregung von Kernschwingungen geschaffen werden. Da zur Anregung der letzteren geringere Energiequanten benötigt werden, und folglich auch bei Unterschieden die Energiedifferenz nicht gross sein kann, weisen die im Vergleich zum reinen NiO niedrigen ΔE -Werte der Kurve 3 hauptsächlich auf eine Änderung der Ionenfehlordnung im Nickeloxyd mit Chromzusatz hin. Die hohen ΔE -Werte beim lithiumhaltigen NiO sprechen vor allem für die Änderung der Defektelektronenkonzentration.

In Abb. 3 wird auch noch die Extinktionskurve des Molybdänoxys gezeigt (Kurve 4). Von 750 bis 450 m μ wurde keine Extinktion beobachtet. Von da ab steigt die Extinktion sehr rasch an und erreicht bei 350 m μ den Wert von 0.99.

b) Untersuchung der Reaktionsgemische vor dem Erhitzen.

Die gemessene Extinktionsgrösse setzt sich additiv aus der Absorption der Nickeloxyd- und Molybdänoxypartikelchen zusammen. Da das Molybdänoxid im Wellenlängenbereich über 450 m μ nicht absorbiert, macht sich seine Anwesenheit im Pulvergemisch für dieses Spektralgebiet nur als Verdünnungsmittel bemerkbar; in der reflektierenden Pulveroberfläche sind nun weniger absorbierende NiO-Teilchen vorhanden. Die gesamte Extinktionskurve verschiebt sich zu niedrigeren Werten, wobei der Kurvenverlauf der verschiedenen Nickeloxys erhalten bleibt.

In Abb. 4 sind die Extinktionen der drei Pulvergemische graphisch dargestellt. Beim Vergleich mit den Kurven der entsprechenden Oxyde lässt sich die Gleichheit des Kurvenverlaufs bis 450 m μ erkennen. Von da ab überlagern sich die Absorptionsgrössen von Nickeloxyd und Molybdänoxid, so dass ein neues Kurvenbild entsteht. Zwischen Kurve 1 und 3 für reines und chromhaltiges Nickeloxyd im Reaktionsgemisch besteht auch weiterhin noch eine starke Ähnlichkeit. Bei beiden nimmt die Extinktion nach einem kleinen Minimum bei 450 m μ stetig zu. Kurve 2, welche die Extinktion des lithiumhaltigen Reaktionsgemisches wiedergibt, steigt ebenfalls nach einem Minimum bei 430 m μ steil bis zu einem Maximum bei 360 m μ an und fällt bis 350 m μ leicht ab.

Die Extinktionsdifferenzen zwischen den Oxyden und den Reaktionsgemischen bei beliebig herausgegriffenen Wellenlängen aus dem Wellenlängenbereich, in

Abb. 3 Extinktion der Ausgangskomponenten

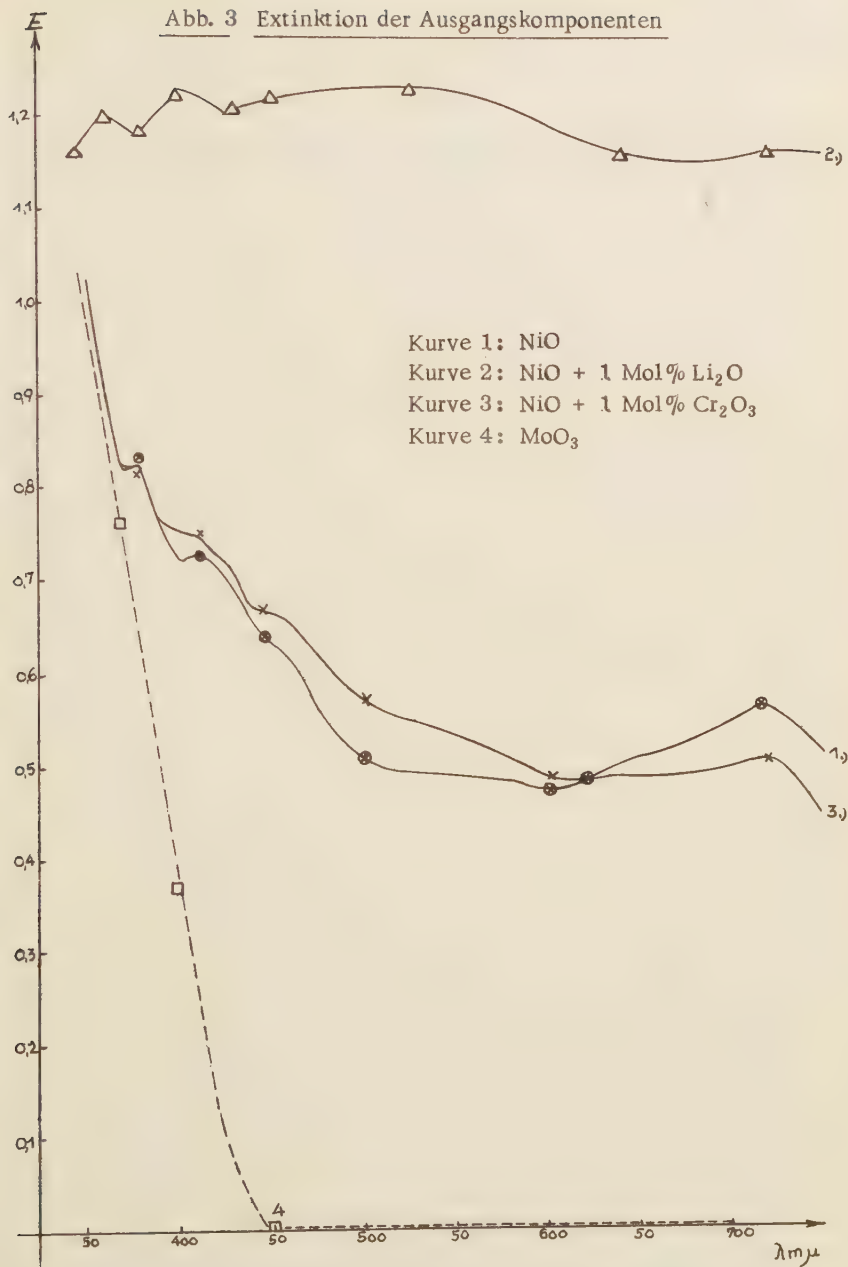
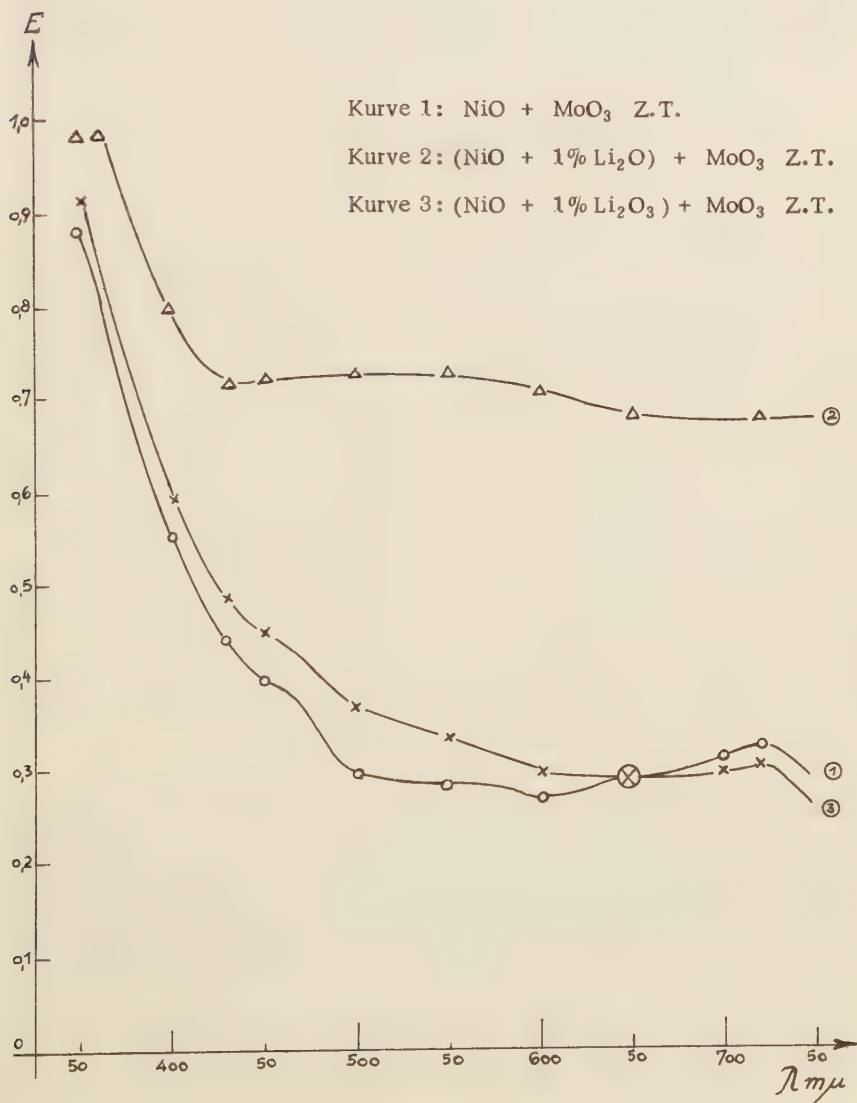


Abb. 4 Extinktionskurven der Reaktionsgemische vor dem Erhitzen



welchem das MoO_3 nicht absorbiert, sind in Tab. 2 zusammengestellt. Da die Extinktion der Konzentration der absorbierenden Teilchen proportional ist, wäre bei dem stöchiometrischen Mischungsverhältnis der Proben ein Absinken der Extinktion auf den halben E_λ -Wert der Oxyde zu erwarten. Die gemessene Differenz ist jedoch stets etwas geringer. Die Begründung dafür ist in der ungleichen Anzahl von Molekülen in den Partikeloberflächen von NiO und MoO_3 zu suchen. Bekanntlich ist die Anzahl der Oberflächenmoleküle von der Kristallstruktur und Packungsdichte abhängig. Da die Extinktion der Reaktionsgemische stets über der Hälfte des Oxydwerts liegt, müssen beim NiO mehr Moleküle als beim MoO_3 in der Oberfläche der Pulverkörner liegen.

Tabelle 2 Extinktionsdifferenz zwischen Reaktionsgemisch (RG) und den entsprechenden Oxyden.

Proben	NiO			NiO + 1%Li ₂ O			NiO + 1%Cr ₂ O ₃		
Wellenlänge	Oxyd E	RG E	ΔE	Oxyd E	RG E	ΔE	Oxyd E	RG E	ΔE
720	0.568	0.330	0.238 58%	1.167	0.684	0.473 58%	0.510	0.306	0.204 60%
650	0.510	0.291	0.218 57%	1.161	0.688	0.473 59%	0.490	0.296	0.194 60%
600	0.476	0.271	0.205 57%	1.190	0.713	0.473 60%	0.490	0.301	0.189 61%
500	0.504	0.298	0.206 59%	1.230	0.730	0.500 60%	0.572	0.367	0.205 64%
450	0.632	0.397	0.235 63%	1.225	0.722	0.492 59%	0.650	0.450	0.200 69%

In Tab. 2 sind unter den gemessenen Extinktionsdifferenzen die entsprechenden Prozentwerte angegeben. Die gute Übereinstimmung der prozentualen Extinktionsänderungen, welche bei den angeführten Wellenlängen resultierten, zeigt, dass die durch den MoO_3 -Zusatz verursachte Verschiebung der Absorptionskurven im ganzen Spektralbereich gleich ist und nicht von der Grösse der Wellenlänge abhängt.

c) Die Absorptionsbestimmung der getemperten Gemische.

Die Extinktionsänderung bei den getemperten Reaktionsgemischen entspricht dem bei den angewandten Temperaturen erzielten Reaktionsumsatz. Die verschiedene Färbung der drei NiO-Präparate im Ausgangsmaterial hat zur Folge, dass für gleiche Umsatzsteigerungen sich verschieden hohe Extinktionsänderungen bei den Proben ergeben. Dadurch ist ein direkter Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten aus den Extinktionsdifferenzen zwischen den einzelnen Proben nicht möglich. Es erwies sich deshalb als erforderlich, zunächst das Reaktionsgeschehen bei den verschiedenen Temperaturen innerhalb jeder Präparatenreihe für sich zu betrachten, die gemessenen Extinktionsdifferenzen in Prozenten der Gesamtänderung auszudrücken und diese dem prozentualen Reaktionsumsatz gleichzusetzen. In der prozentualen Ausdrucksweise lassen sich die erzielten Reaktionsumsätze zwischen den drei Präparaten ohne weiteres vergleichen.

1.) Untersuchung der Reaktionsprobe 1.

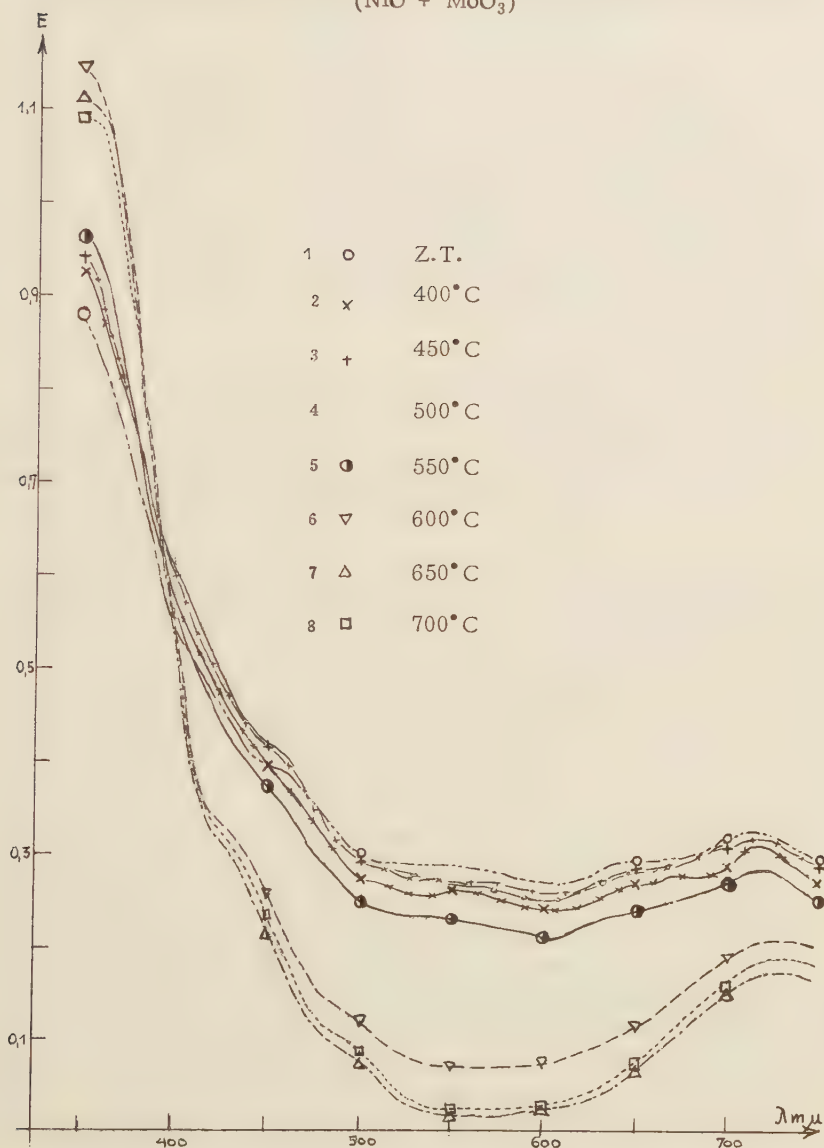
Die Untersuchung der zwischen 400 bis 850°C getemperten Reaktionsgemische mit reinem Nickeloxyd als Komponente führte zur Unterteilung in zwei charakteristische Temperaturperioden. Im Temperaturbereich bis 700°C konnte aus der Änderung der Extinktion eine stetige Zunahme des Reaktionsumsatzes beobachtet werden. Ab 700°C setzte durch die beginnende Sublimation des MoO₃ eine entgegengesetzte Verschiebung der Absorptionskurven ein.

In Abb. 5 sind die Extinktionskurven der bis 700°C getemperten Proben dargestellt. Die Kurven 1-8 geben die spektrale Absorption der bei folgenden Temperaturen erhitzten Proben an:

- Kurve 1: Z.T.
- Kurve 2: 400°C
- Kurve 3: 450°C
- Kurve 4: 500°C
- Kurve 5: 550°C
- Kurve 6: 600°C
- Kurve 7: 650°C
- Kurve 8: 700°C

Die bei den einzelnen Reaktionstemperaturen gewonnenen Spektren treffen sich alle in einem Punkt, dem isosbestischen Punkt, welcher für diese Untersuchungsreihe bei 390 mμ liegt. Dieser Punkt tritt fast immer bei der Bildung einer stöchiometrischen Verbindung auf und ist dadurch ausgezeichnet, dass hier die Absorption der Ausgangsstoffe und der Verbindung gleich gross ist. Dieser Punkt behält bei allen gemessenen Konzentrationsverhältnissen seine Lage bei.

Abb. 5 Extinktionskurven der verschieden hoch getemperten Proben:
(NiO + MoO₃)



Die Kurven 2 bis 4 heben sich von der Extinktionskurve 1, für das nicht erhitzte Produkt, nur ganz schwach ab. Im Temperaturbereich bis zu 500°C findet demnach noch kein Reaktionsumsatz statt. Die geringfügigen Unterschiede werden den Oberflächenänderungen der einzelnen Kristallite zugeschrieben; da die zwischen der Berührungsfläche zweier Kristallite herrschenden Adhäsionskräfte bei Temperatursteigerung zunehmen, kann es zu einer gegenseitigen Abdeckung der Oberfläche kommen. Dies steht auch mit den Ergebnissen von SCHWAB u. MARHENKEL (Lit. 32) im Einklang, welche die Oberflächenänderungen an verschiedenen hoch getemperten Reaktionsgemischen mittels der BET-Methode untersuchten und lange vor dem eigentlichen Reaktionsbeginn deutlich wahrnehmbare Oberflächeneffekte fanden. Auch die Inkonsistenz der Richtung der Extinktionsänderung für die Kurven 2-4, welche auch bei zwei weiteren Parallelversuchen beobachtet wurde, lässt auf reine Oberflächenvorgänge schliessen.

Bei Kurve 5 für das bei 550°C getemperte Reaktionsgemisch ist dagegen ein merklicher Reaktionsbeginn erkennbar. Die Extinktionswerte für das flache Kurvengebiet zwischen $670\text{ m}\mu$ und $500\text{ m}\mu$ sind um ca. 0.055 niedriger als vor der Erhitzung. Ab $500\text{ m}\mu$ steigt die Extinktion stetig an. Die Kurve überschneidet am isosbestischen Punkt die Kurve 1.

Im Wellenlängenbereich von $450\text{--}750\text{ m}\mu$ ($\text{MoO}_3 : \text{E} = \text{O}$) gibt die Änderung der Extinktion zwischen den Temperaturkurven die Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses von $\text{NiO} : \text{NiMoO}_4$ an. Der Verbrauch des Molybdänoxyds (Verdünnungsmittel!) während der Reaktion sollte eine Zunahme der effektiven Konzentration der beiden anderen absorbierenden Stoffe bewirken, wodurch die Kurven zu höheren Extinktionen verschoben würden. Diese Extinktionszunahme konnte jedoch praktisch nie gemessen werden, da die Absorption des ausreagierten Produkts weit unter der Extinktion der Oxyde liegt.

Im Vergleich zu der bei 550°C erzielten Molybdatbildung bewirkte die Temperatursteigerung auf 600°C die höchste Umsatzzunahme, wie aus dem grossen Abstand von Kurve 6 zu Kurve 5 hervorgeht. Die Extinktionsdifferenz zur Kurve 1 beträgt im flachen Kurvenabschnitt von $620\text{--}520\text{ m}\mu$ im Mittel 0.210. Das flache Minimum bei $560\text{ m}\mu$ weist nur noch einen Extinktionswert von 0.069 auf. Daraus kann ein weitgehender Reaktionsumsatz gefolgert werden. Sowohl die Abnahme der Absorption nach dem Maximum bei $720\text{ m}\mu$, welches übrigens noch bei der gleichen Wellenlänge wie beim nicht erhitzten Produkt liegt, als auch der Anstieg im kürzerwelligen Spektralgebiet ist wesentlich steiler geworden. Bei $350\text{ m}\mu$ ist ein Maximum angedeutet.

Die Kurven der bei 650° und 700°C getemperten Proben sind nochmals nach tieferen Extinktionswerten verschoben. Die Extinktionsdifferenz zwischen Kurve 1

und 7 hat bereits hier einen ΔE -Wert von ca 0.260 erreicht. Am Minimum bei 560 μm konnte nur noch eine Extinktion von 0.018 gemessen werden. Daraus kann eine äusserst minimale Teilnahme der Nickeloxydpartikeln an der Reflexion geschlossen werden. Hier liegt also ein praktisch vollständiger Reaktionsumsatz vor. Die Annäherung der Absorption an Null ist für den Vergleich der Kurven untereinander besonders wertvoll, da die für dieses Kurvengebiet erhaltene Extinktionsdifferenz gleich der Abnahme der Nickeloxydkonzentration gesetzt werden darf.

Die 700°C-Kurve (8) liegt ganz knapp über Kurve 7. Dies kann durch den Beginn einer schwachen Sublimation des MoO_3 erklärt werden.

In Tab. 3 sind die optischen Daten von Kurve 2-7 angegeben; die Werte wurden aus dem flachen und deshalb besser vergleichbaren Kurvengebiet entnommen. Die Daten für Kurve 8 werden in Tab. 4 gebracht.

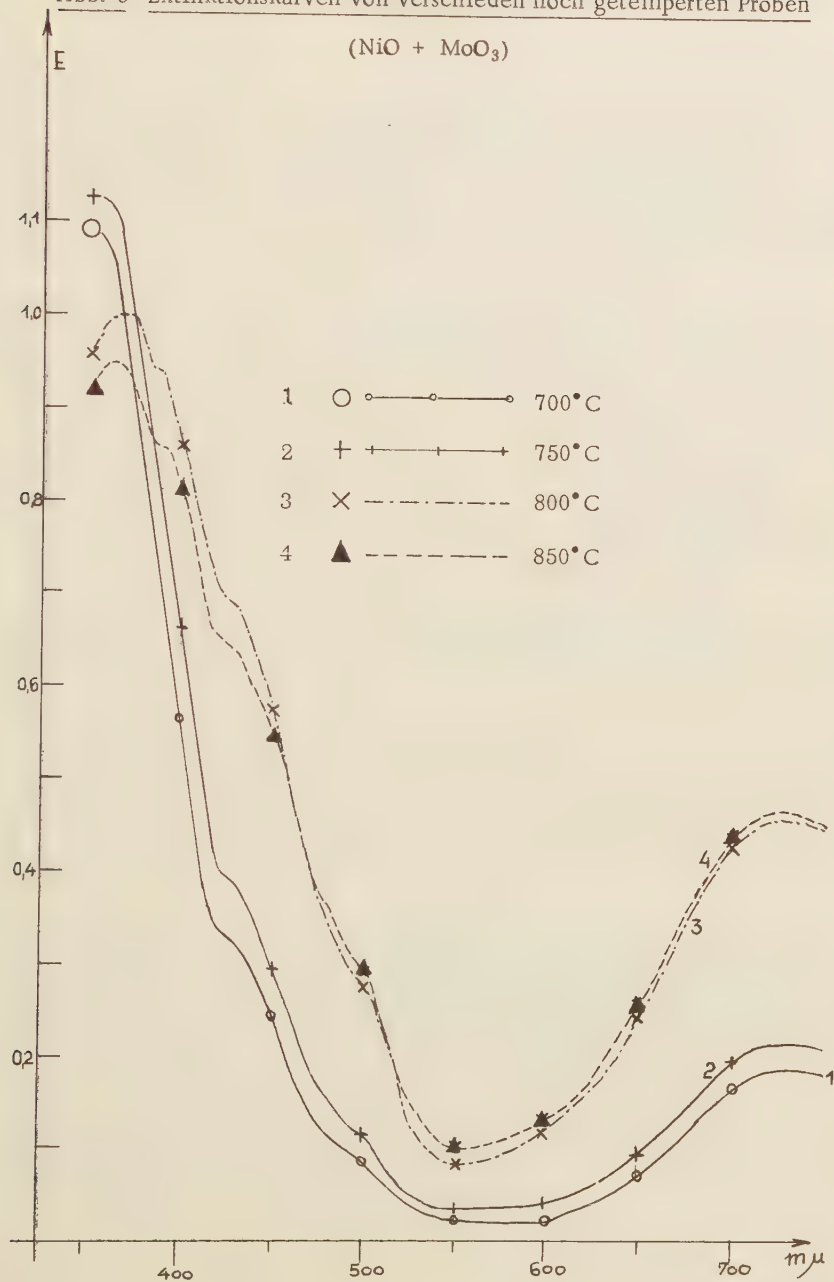
Tabelle 3: Extinktionsdifferenzen der bei 400°C bis 650°C getemperten Proben.

Temp. °C		400°	450°	500°	550°	600°	650°
λ μm		a = Extinktion;			b = Extinktionsdifferenz		
720	a	0.305	0.329	0.322	0.288	0.208	0.169
	b	0.024	0.0	0.007	0.041	0.121	0.160
650	a	0.268	0.284	0.282	0.239	0.110	0.065
	b	0.024	0.008	0.010	0.053	0.182	0.227
600	a	0.240	0.255	0.258	0.213	0.073	0.023
	b	0.031	0.016	0.013	0.058	0.198	0.248
550	a	0.260	0.269	0.272	0.227	0.070	0.017
	b	0.026	0.017	0.014	0.059	0.216	0.269
500	a	0.273	0.292	0.298	0.252	0.116	0.078
	b	0.025	0.006	0.000	0.046	0.182	0.220

Alle ΔE -Werte wurden aus der Differenz zu der Extinktion bei Z.T. gewonnen.

Abb. 6 zeigt die Spektren der von 700 bis 850°C getemperten Reaktionsgemische.

Abb. 6 Extinktionskurven von verschieden hoch getemperten Proben



Kurve 1: 700°C

Kurve 2: 750°C

Kurve 3: 800°C

Kurve 4: 850°C

Während bei 650°C noch keine Sublimation beobachtet wurde, fand bei diesen Temperaturen stets eine Verdampfung des Molybdänoxyds statt, welche mit steigender Temperatur zunahm. Die Grösse der Sublimation konnte aus der Menge der am Tiegeldeckel angesammelten feinen MoO_3 -Kristalle annähernd abgeschätzt werden. Auch im Pulvergemisch waren zahlreiche Kristallflitter zu erkennen.

Obwohl reines MoO_3 schon ab 610°C zu verdampfen beginnt, machte sich die Sublimation aus dem Reaktionsgemisch erst ab 700°C bemerkbar. Da zwischen MoO_3 und den beiden anderen Reaktionsteilnehmern (NiO , NiMoO_4) keine Mischbarkeit besteht, darf die Temperaturerhöhung des Sublimationsbeginns nicht auf Lösungseffekte entsprechend den Bedingungen des RAOULT'schen Gesetzes zurückgeführt werden. Es darf aber angenommen werden, dass auch hier die Verdampfung zwar bei 610°C einsetzt, jedoch nicht wahrgenommen werden kann, da die bis 700°C noch geringe Anzahl der sublimierenden MoO_3 -Partikel vom NiO unter Reaktionsbildung abgefangen werden.

Ausserdem ist auch zu beachten, dass die infolge der Abnahme der MoO_3 -Konzentration zu erwartende Parallelverschiebung der Extinktionskurve nach höheren Werten durch die Zunahme der Molybdätkonzentration (niedere Extinktionswerte) vollständig verdeckt werden kann.

Erst ab 700°C geht infolge des grösseren Ausmasses der Sublimation die Abnahme der im Reaktionsgemisch vorhandenen MoO_3 -Konzentration aus den Kurvenbildern hervor. Wie an den Kurven für 700° und 750°C zu sehen ist, führt sie zu einer reinen Parallelverschiebung zu höheren Extinktionswerten unter Beibehaltung des Kurvenverlaufs.

Die ebenfalls zueinander parallelen Spektren der bei 800° und 850° getemperten Gemische weichen dagegen ziemlich von Kurve 1 und 2 ab. Das nicht reagierende MoO_3 liegt in diesem Temperaturbereich bereits im geschmolzenen Zustand vor (F.P.: 795°C). Die Änderung des Kurvenbilds kann zwanglos durch den Phasenübergang des MoO_3 von fest zu flüssig erklärt werden.

In Tab. 4 sind die optischen Konstanten der Temperaturkurven 1-4 von Abb. 6 zusammengestellt. Es wurden auch hier die Werte aus dem flachen Kurventeil aufgenommen.

Tabelle 4 Extinktionsdifferenzen der von 700 bis 850°C getemperten Proben

λ m μ	Extinktion (a = Extinktion; b = Extinktionsdifferenz)							
	700°		750°		800°		850°	
Temp. °C	a	b	a	b	a	b	a	b
720	0.184	0.015	0.216	0.047	0.460	0.291	0.464	0.295
650	0.071	0.006	0.092	0.027	0.243	0.178	0.258	0.193
600	0.028	0.005	0.042	0.019	0.122	0.099	0.134	0.111
550	0.025	0.008	0.033	0.016	0.085	0.068	0.103	0.086
500	0.091	0.013	0.117	0.039	0.275	0.215	0.286	0.208

Die Extinktionswerte wurden auf die 650°-Kurve bezogen.

2.) Untersuchung der Reaktionsprobe 2.

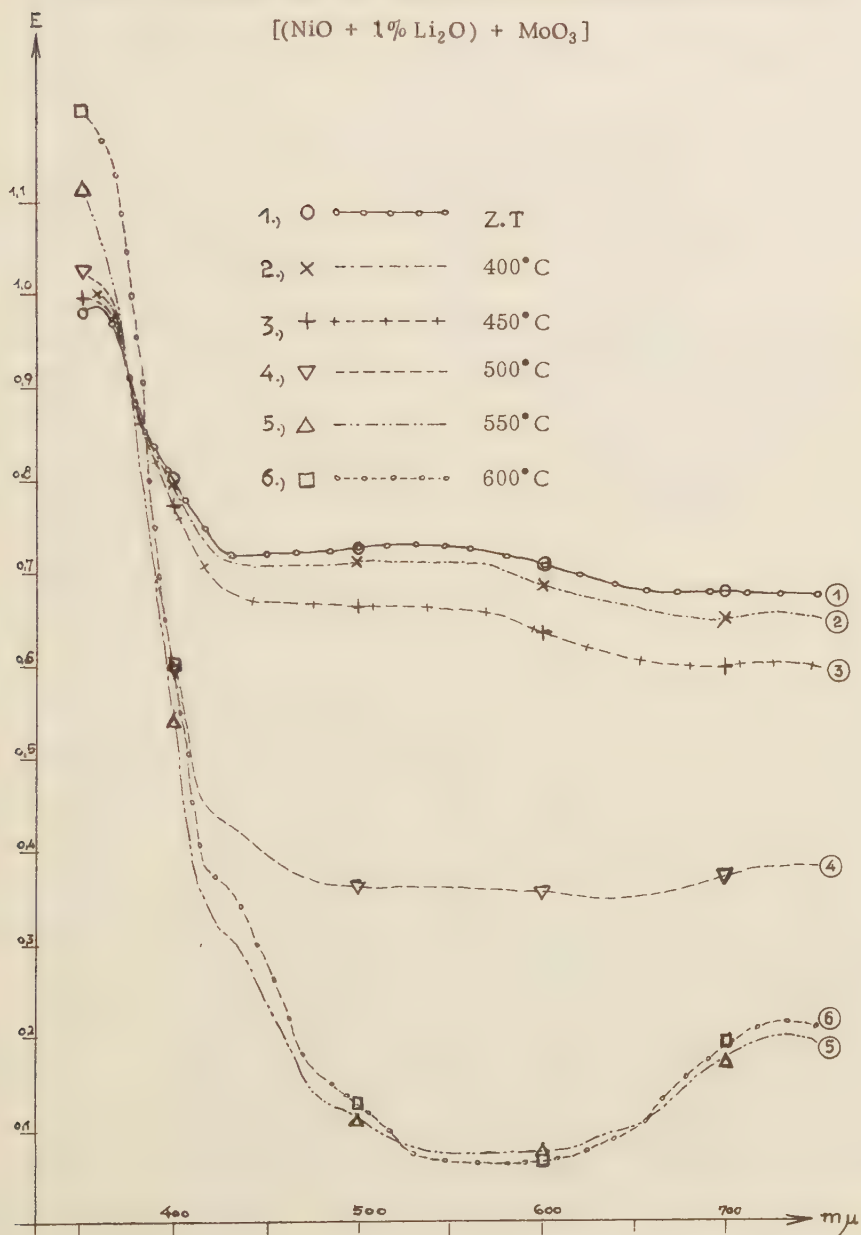
Auch beim Li-haltigen Reaktionsgemisch war infolge der Absublimation des Molybdänoxyds ab 650°C eine gesonderte Betrachtung der bei höheren Temperaturen erhaltenen Ergebnisse erforderlich. Die Reaktionsumsatzsteigerung war bei 600°C beendet. In Abb. 7 sind die Extinktionskurven der unter 650°C erhitzten Proben eingezeichnet.

- Kurve 1: Z.T.
- Kurve 2: 400°C
- Kurve 3: 450°C
- Kurve 4: 500°C
- Kurve 5: 550°C
- Kurve 6: 600°C

Alle Temperaturkurven überschneiden sich am isosbestischen Punkt bei 380 m μ . Die geringen Abweichungen zwischen Kurve 1 und 2 können wie bei der Reaktionsprobe 1 auf Oberflächenänderungen der Kristallite zurückgeführt werden. Aus dem grösseren Abstand von Kurve 3 zu Kurve 1 ($\Delta E = 0.075$) geht hervor, dass die Reaktion schon bei der Temperatur von 450°C merklich einsetzt. Der Reaktionsbeginn liegt hier bei einer tieferen Temperatur als beim Präparat 1.

Während die Kurven 1-3 bis zu ihrem Minimum bei 430 m μ eine ziemliche Parallelität aufweisen, ist eine Änderung im Kurvenbild des bei 500°C dargestellten Präparats nicht zu übersehen. Die Kurve 4 stellt den Übergang zwischen

Abb. 7 Extinktionskurven von verschieden hoch getemperten Proben:



den Kurven des Ausgangsgemisches und des gebildeten Nickelmolybdat dar. In ihr sind charakteristische Züge von beiden vereinigt; der ebene Verlauf von Kurve 1 ist im Bereich von 600-480 m μ erhalten, der steile Anstieg zu beiden Enden des gemessenen Spektrums leitet jedoch zu den Kurven 5 und 6 über. Aus der Abstandshöhe zu Kurve 1 ($\Delta E = 0.36$) kann ein Umsatz von ungefähr 50% abgeschätzt werden.

Zwischen den Kurven 5 und 6 herrschen nur geringe Extinktionsunterschiede. Das Kurvenbild besitzt grosse Ähnlichkeit mit dem Absorptionsverlauf der ausreagierten Probe von Präparat 1, mit reinem Nickeloxyd als Komponente. Nach dem Maximum bei 730 m μ fällt die Kurve bis zum Minimum bei 560 m μ ($E = 0.065$) ab und steigt dann wieder an.

Bei der hohen Extinktion des Li-haltigen Nickeloxys macht sich seine Anwesenheit im ausreagierten Produkt auch bei geringster Konzentration bei der gemessenen Absorption noch bemerkbar. Damit lässt sich der im Vergleich zum reinen Nickeloxydpräparat etwas höhere Extinktionswert am Minimum erklären.

In Tabelle 5 sind die optischen Vergleichswerte enthalten. Es wurden wieder die Extinktionsdifferenzen zwischen den getemperten und dem nicht erhitzten Präparat eingetragen.

Tabelle 5 Extinktionsdifferenzen der bei 400-600°C getemperten Proben.

λ m μ		Extinktion				
		(a = Extinktion; b = Extinktionsdifferenz)				
Temp. °C		400°	450°	500°	550°	600°
720	a	0.662	0.607	0.387	0.198	0.215
	b	0.022	0.077	0.297	0.486	0.469
650	a	0.668	0.607	0.387	0.198	0.106
	b	0.020	0.078	0.335	0.582	0.582
600	a	0.688	0.638	0.358	0.078	0.068
	b	0.025	0.075	0.355	0.635	0.645
550	a	0.732	0.664	0.366	0.074	0.065
	b	0.017	0.068	0.366	0.658	0.667
500	a	0.714	0.668	0.364	0.112	0.127
	b	0.016	0.062	0.366	0.618	0.603

Die Absorptionskurven der höher getemperten Gemische sind in Abb. 8 eingetragen.

Kurve 1: 600°C

Kurve 2: 650°C

Kurve 3: 700°C

Kurve 4: 750°C

Kurve 5: 800°C

Kurve 6: 850°C

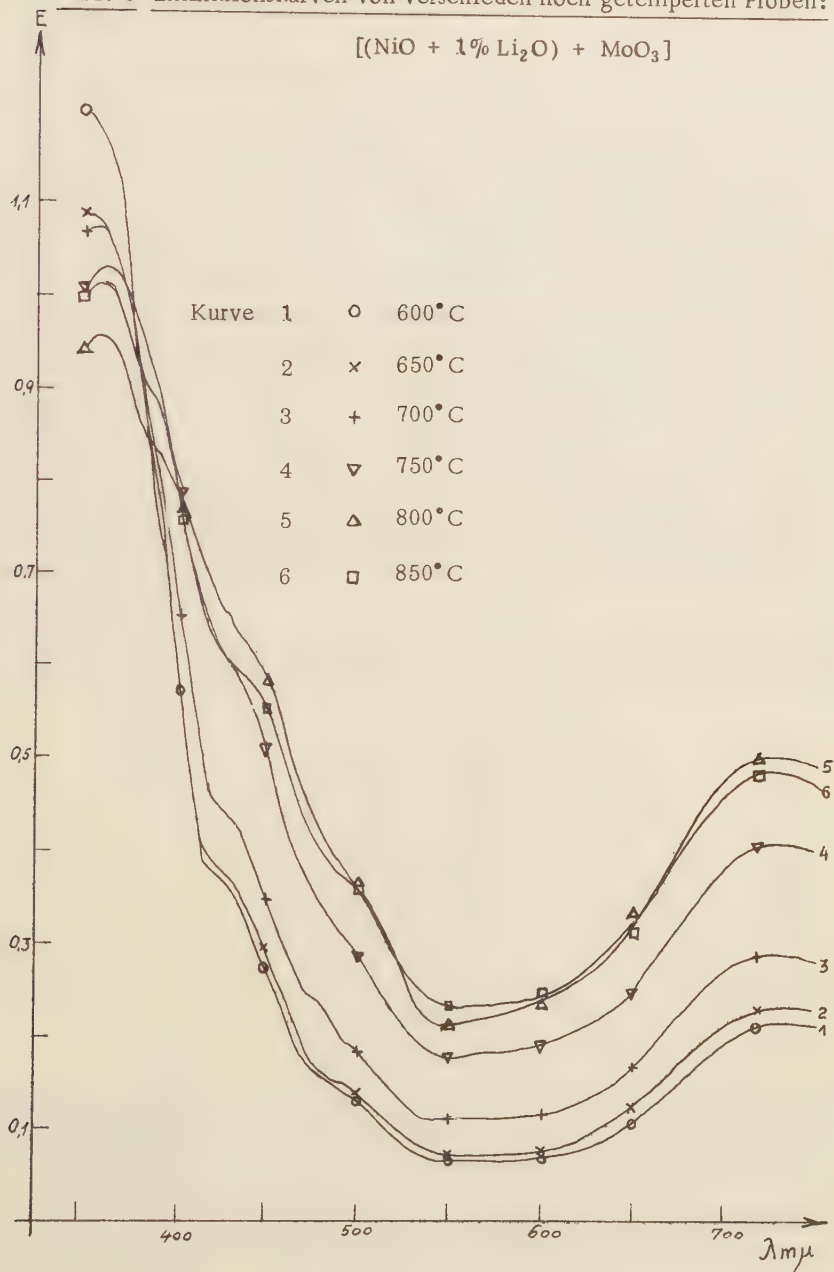
Ein Vergleich zwischen Kurve 1 und 2 zeigt, dass die Temperatursteigerung von 600°C auf 650°C praktisch keine weitere Zunahme des Reaktionsumsatzes bewirkt. Die Temperung bei 700°C führt zu einer Parallelverschiebung der Extinktionskurven nach höheren Extinktionswerten; wie bei Probe 1 wird dies durch die verminderte MoO₃-Konzentration (Sublimation!) hervorgerufen.

Tabelle 6 Extinktionsdifferenz der bei 650-850°C getemperten Proben.

λ m μ		Extinktion				
		(a = Extinktion; b = Extinktionsdifferenz)				
Temp. °C		650°	700°	750°	800°	850°
720	a	0.235	0.292	0.410	0.510	0.490
	b	0.020	0.077	0.195	0.295	0.275
650	a	0.122	0.167	0.254	0.332	0.324
	b	0.016	0.067	0.148	0.226	0.218
600	a	0.076	0.116	0.186	0.240	0.247
	b	0.008	0.048	0.118	0.172	0.177
550	a	0.069	0.107	0.176	0.216	0.233
	b	0.004	0.042	0.111	0.151	0.168
500	a	0.135	0.185	0.287	0.361	0.352
	b	0.008	0.058	0.160	0.234	0.225

Aus der Ähnlichkeit der Extinktionskurve des bei 750°C getemperten Präparats mit den Kurven der noch höher erhitzten Proben kann auf ein vorzeitiges Schmelzen des Molybdänoxids geschlossen werden. Dies darf wohl so gedeutet werden, dass die im NiO eingebauten Lithium-Ionen durch Diffusion in das Gitter des noch nicht umgesetzten MoO₃ gelangen, dort die zwischenmolekularen Bindungskräfte erniedrigen und damit den vorzeitigen Zerfall des MoO₃-Gitters herbeiführen.

Abb. 8 Extinktionskurven von verschieden hoch getemperten Proben:



Die optischen Daten sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die Differenzwerte beziehen sich auf die 600°C-Kurve.

3.) Untersuchung der Reaktionsprobe 3.

Die Änderung der Extinktion zwischen den Kurven verschieden hoch erhitzter Präparate ist gerichtet; mit zunehmender Temperatur bewegt sich z.B. die Extinktion am Minimum zu kleineren Werten. Obwohl auch hier eine schwache Sublimation des MoO_3 am reagierten Pulver festgestellt werden konnte, tritt im Unterschied zu den Proben 1 und 2 kein Richtungswechsel der Extinktionsdifferenzen auf. Die Ursache dafür darf in der langsameren Zunahme des Reaktionsumsatzes mit der Temperatur gesucht werden. Die Extinktionszunahme durch die Entfernung des Molybdänoxyds aus der Pulverzusammensetzung wird durch die gleichzeitige Steigerung des Reaktionsumsatzes, welcher ein Absinken des Extinktionswertes entspricht, mehr als ausgeglichen. Ausserdem wurde bei der Probe 3 die geringste Sublimation wahrgenommen, welche erst bei 750°C in minimalem Umfang einsetzt. Doch auch hier darf die Sublimationsbereitschaft bei 610°C im Molybdänoxyd durchaus angenommen werden und die Tatsache, dass dennoch keine Sublimation beobachtet wird, auf das Abfangen der verdampfenden MoO_3 -Moleküle durch das Nickeloxyd unter Molybdatbildung zurückgeführt werden.

Die Absorptionskurven der zwischen 400°C und 850°C getemperten Reaktionspulver sind in Abb. 9 zu sehen.

- Kurve 1: Z. T.
- Kurve 2: 400°C
- Kurve 3: 450°C
- Kurve 4: 500°C
- Kurve 5: 550°C
- Kurve 6: 600°C
- Kurve 7: 650°C
- Kurve 8: 700°C
- Kurve 9: 750°C
- Kurve 10: 800°C
- Kurve 11: 850°C

Auch hier ist ein gemeinsamer Schnittpunkt aller Extinktionskurven bei ca 410 m μ zu erkennen. Aus der starken Annäherung aller Kurven bei 750 m μ lässt sich im längerwelligen Gebiet ein weiterer isosbestischer Punkt erwarten.

Wie beim reinen Nickeloxydpräparat haben wir bis 500°C keinen Reaktionsumsatz gefunden. Die Kurven 1-4 liegen sehr nahe beisammen und verlaufen

fast parallel. Die geringfügigen Extinktionsdifferenzen können wie zuvor auf Oberflächenveränderungen zurückgeführt werden. Die Abweichung von Kurve 5 lässt, analog wie beim reinen Nickeloxyd, für den merklichen Reaktionseinsatz die Temperatur von 550°C erkennen. Kurve 6 weist in ihrem Verlauf schon grosse Ähnlichkeit mit dem Absorptionsspektrum des bei 800°C ausreagierten Produktes auf. Der Abstand im flachen Kurvenminimum zur Kurve 1 ($\Delta E = 0.117$) spricht für einen regen Reaktionsfortgang bei dieser Temperatur. Die grosse Extinktionsdifferenz zwischen Kurve 1 und 7 zeigt die Hauptreaktion bei 650°C an. Bei weiterer Temperatursteigerung kann aus der geringeren Verschiebung der Kurven zu tieferen Extinktionslagen eine kleinere Umsatzsteigerung abgelesen werden. Die Kurven 10 und 11, welche direkt übereinanderliegen, erfassen den Extinktionsverlauf der bei 800°C und 850°C getemperten Gemische. Im stärkeren Absinken der beiden Kurven zu kleineren Extinktionen wird eine grössere Reaktionsgeschwindigkeit vorgetäuscht; in Wirklichkeit wird jedoch die grössere Änderung der Extinktionskurven durch den Übergang des Molybdänoxyds in den flüssigen Zustand verursacht.

Während im flachen Kurventeil eine stetige Abnahme der Extinktion bei zunehmender Reaktionstemperatur beobachtet wird, nimmt die Extinktion bei 350 m μ von Kurve 1-11 ständig zu.

Die optischen Vergleichsdaten von Kurve 1-11 sind in Tabelle 6a und 6b zusammengestellt.

Tabelle 6a Extinktionsdifferenzen der bei 400°C bis 600°C
getemperten Proben.

λ m μ		Extinktion				
		(a = Extinktion; b = Extinktionsdifferenz)				
Temp. °C		400°	450°	500°	550°	600°
720	a	0.293	0.284	0.282	0.286	0.247
	b	0.013	0.022	0.024	0.020	0.059
650	a	0.284	0.276	0.275	0.263	0.186
	b	0.012	0.020	0.021	0.033	0.108
600	a	0.291	0.285	0.284	0.268	0.184
	b	0.010	0.016	0.017	0.033	0.117
550	a	0.330	0.325	0.324	0.307	0.227
	b	0.007	0.012	0.013	0.030	0.110
500	a	0.364	0.361	0.386	0.358	0.294
	b	0.003	0.006	0.000	0.009	0.073

Abb. 9 Extinktionskurven von verschieden hoch getemperten Proben:

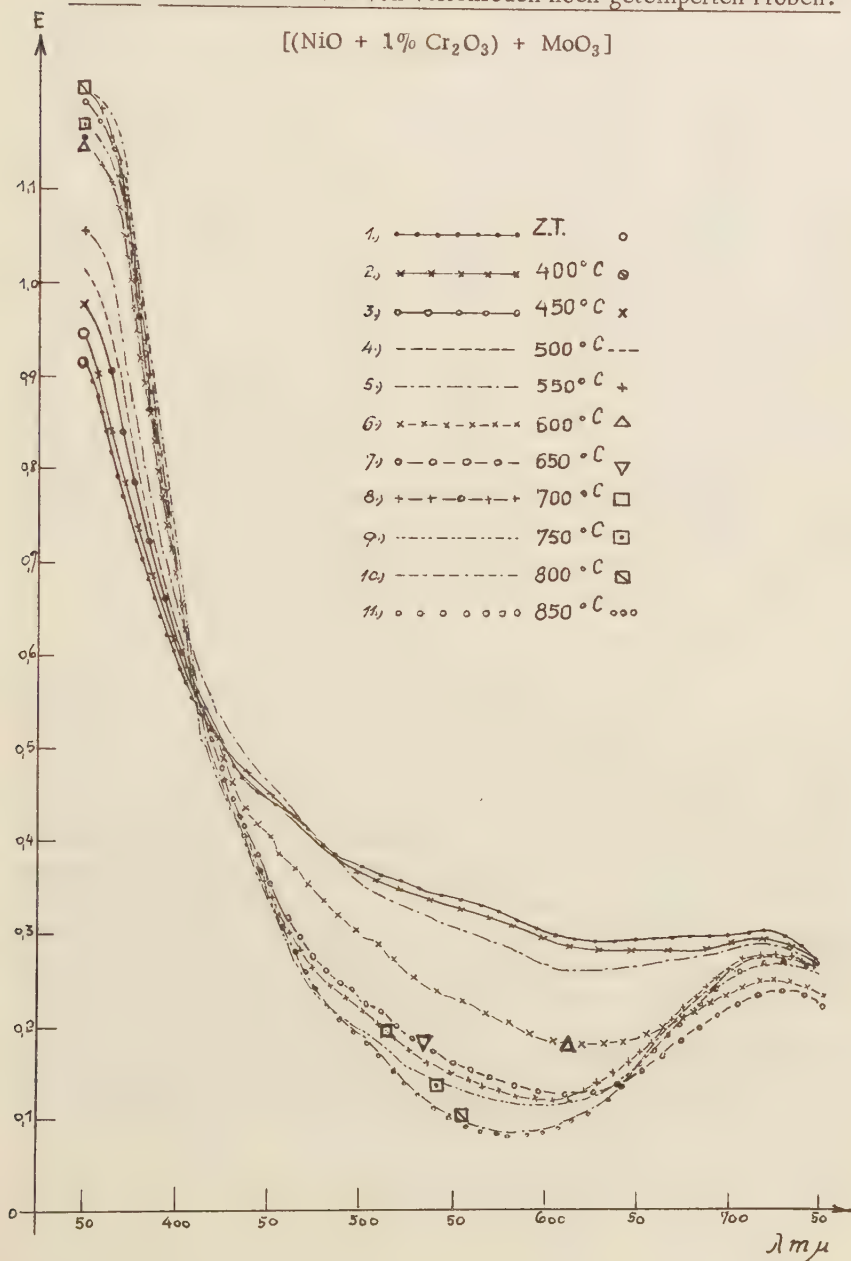


Tabelle 6b Extinktionsdifferenzen der bei 650°C bis 850°C
getemperten Proben.

λ m μ		Extinktion (a = Extinktion; b = Extinktionsdifferenz)				
		650 °	700 °	750 °	800 °	850 °
720	a	0.235	0.278	0.265	0.278	0.278
	b	0.071	0.028	0.041	0.028	0.028
650	a	0.148	0.168	0.156	0.152	0.148
	b	0.148	0.128	0.140	0.144	0.148
600	a	0.126	0.120	0.112	0.087	0.083
	b	0.175	0.179	0.189	0.214	0.218
550	a	0.163	0.144	0.133	0.103	0.103
	b	0.174	0.193	0.204	0.234	0.236
500	a	0.225	0.219	0.203	0.196	0.188
	b	0.142	0.148	0.164	0.171	0.179

Alle Extinktionsdifferenzen sind auf die Extinktionskurve des nicht erhitzten Gemisches bezogen.

4.) Untersuchung der verschieden lang getemperten Proben.

Um die Änderung des Reaktionsumsatzes mit der Reaktionsdauer kennenzulernen, wurden die Reaktionsgemische 1, 2 und 3 längere Zeiten bei konstanter Temperatur gehalten. Es sollte dadurch vor allem die Frage geklärt werden, ob bei 400°C wirklich noch keine Reaktion stattfindet, oder ob sie nur infolge des geringen Reaktionsumsatzes aus der Extinktionsänderung nicht ablesbar ist. Ausserdem konnte auch bei genügend langer Erhitzungsdauer im Temperaturgebiet der Hauptreaktion das Absorptionsspektrum des ausreagierten Produktes erhalten werden, wenn darauf geachtet wurde, dass die angewandte Temperatur noch unter dem Sublimationsbeginn des Molybdänoxids lag.

In den Abbildungen 10, 11 und 12 sind die erhaltenen Extinktionskurven der drei Präparate: (NiO + MoO₃) (10), (NiO + 1%Li₂O) + MoO₃) (11) und (NiO + 1%Cr₂O₃) + MoO₃) (12), eingetragen.

R.-Temp. °C	R.-Zeit Std.	Kurven		
		Abb. 10	Abb. 11	Abb. 12
Z.T.	-	1	1	1
400	1	2a	2a	2a
400	15	2b	2b	2b
575	1/2	-	3a	-
575	1	3a	3b	3a
575	2	3b	3c	3b
600	1	4a	4a	4a
600	2	4b	-	4b
600	45	4c	-	4c
700	1	-	-	5a
700	9	-	-	5b

Bei 400°C wurde auch nach der langen Temperzeit von 15 Std. bei allen drei Präparaten kein Reaktionsumsatz beobachtet, die Extinktionskurven veränderten sich nicht. Die Temperung bei 575°C führte beim Li-haltigen Präparat nach genügend langer Erhitzungsdauer (2 Std.) zum vollständig ausreagierten Produkt; dagegen ist bei Probe 1 und 3 hier die Reaktionsgeschwindigkeit noch so gering, dass trotz längeren Temperzeiten kein vollständiger Umsatz erzielt werden konnte.

Bei der Anwendung von 600°C konnte beim Li-haltigen Präparat keine weitere Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit wahrgenommen werden. Die Extinktionskurve des 1 Stunde lang bei 600°C getemperten Produkts deckt sich mit Kurve 3b, des 1 Stunde bei 575°C erhitzten Präparats. Beim Präparat 1 mit reinem NiO als Komponente ist die Reaktion bei 600°C in vollem Gange. Nach zweistündigem Erhitzen liegt ein fast vollständiger Umsatz vor. Die Kurve 4c (Abb. 10) für das 45 Stunden lang bei dieser Temperatur erhitzte Gemisch darf mit dem Absorptionsspektrum des reinen Nickelmolybdats identifiziert werden.

Beim chromhaltigen Präparat ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei 600°C noch so gering, dass selbst nach der 45stündigen Temperung noch kein vollständiger Umsatz vorlag. Die Kurve 4c liegt nur wenig unter der 700°C-Kurve (5a). Deshalb wurde hier die Umsatzsteigerung bei 700°C mit zunehmender Reaktionsdauer untersucht. Nach den Versuchsergebnissen war zwar bei den 2- und 4stündig getemperten Proben eine grössere Molybdatkonzentration zu erkennen, ein vollständiger Reaktionsumsatz wurde jedoch erst nach 9 Stunden erreicht. Kurve 5b zeigt die Absorption der völlig ausreagierten Probe.

Abb. 10 Extinktion von verschieden lang erhitzten Proben

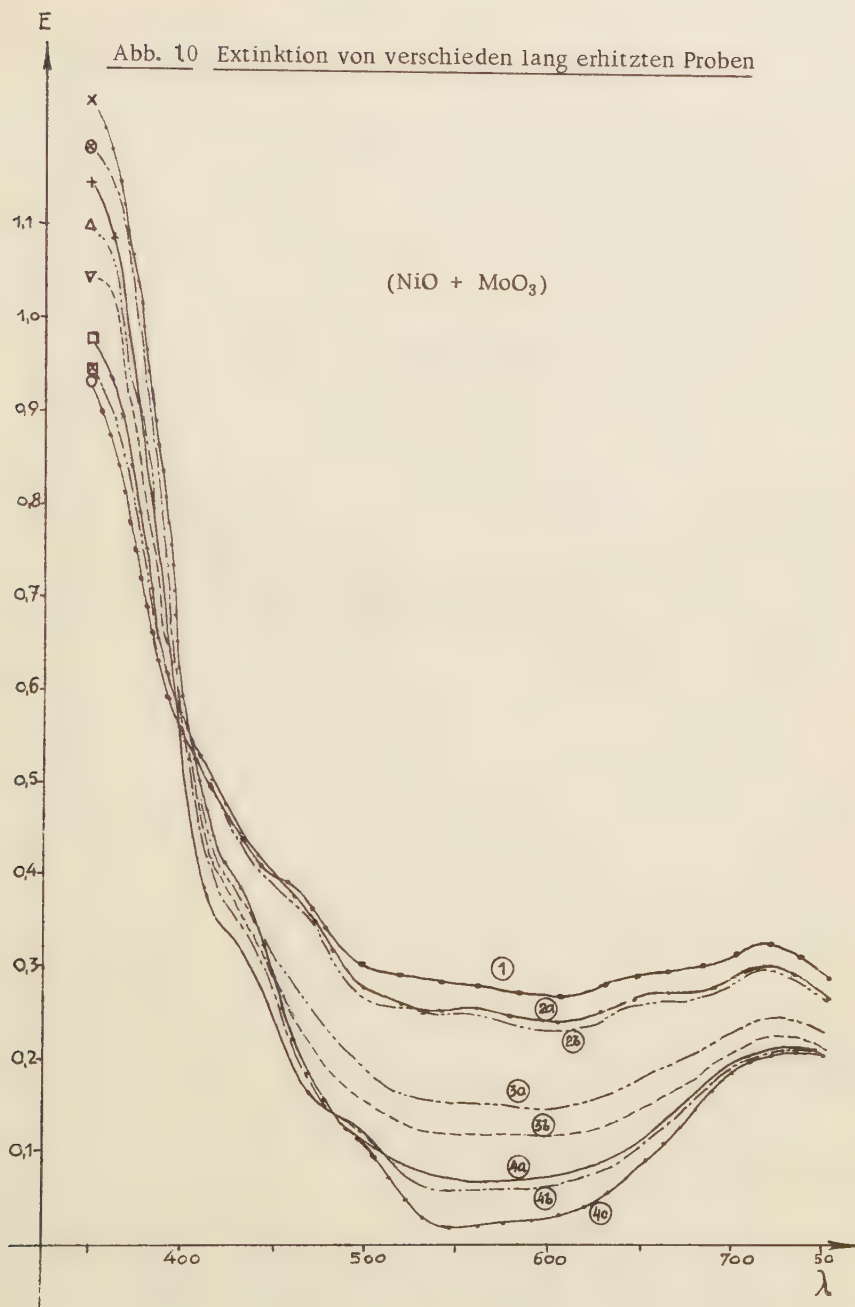


Abb. 11 Extinktion von verschieden lang erhitzten Proben

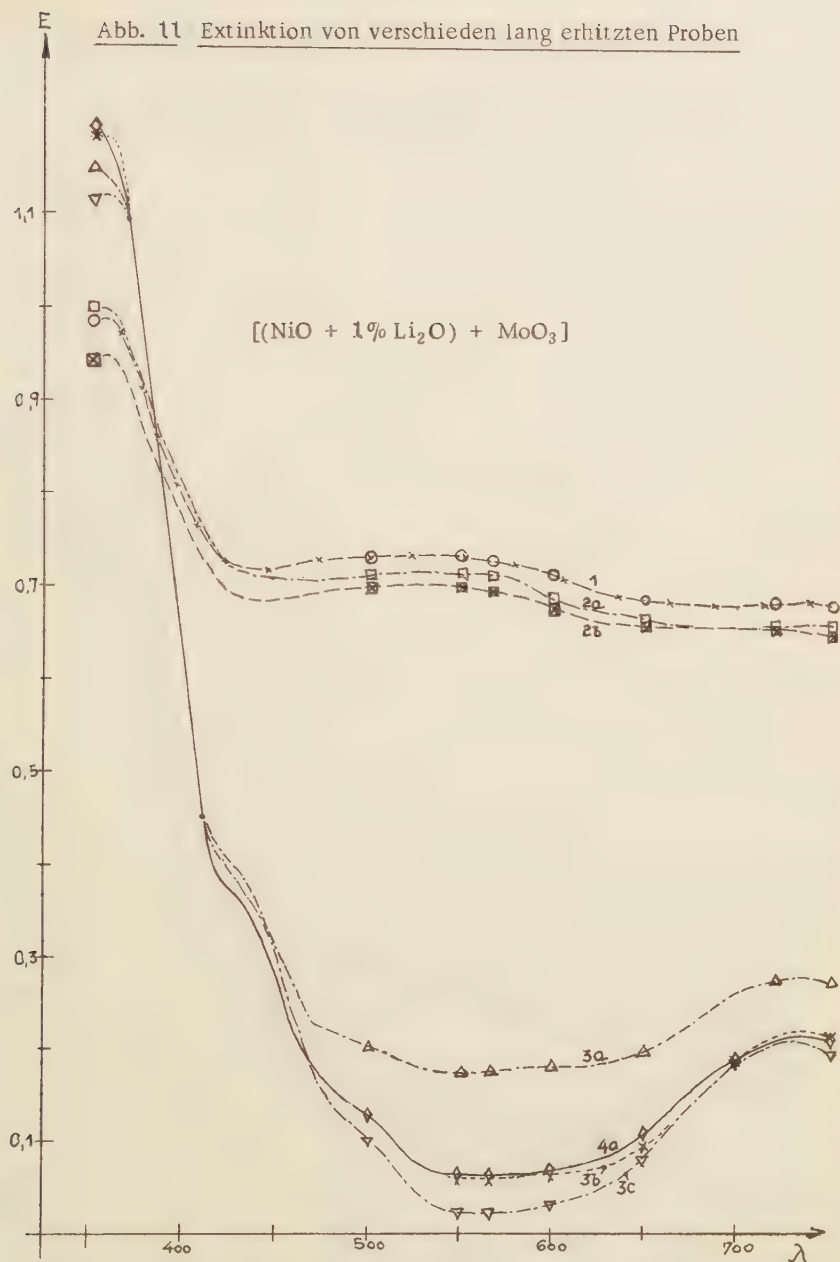
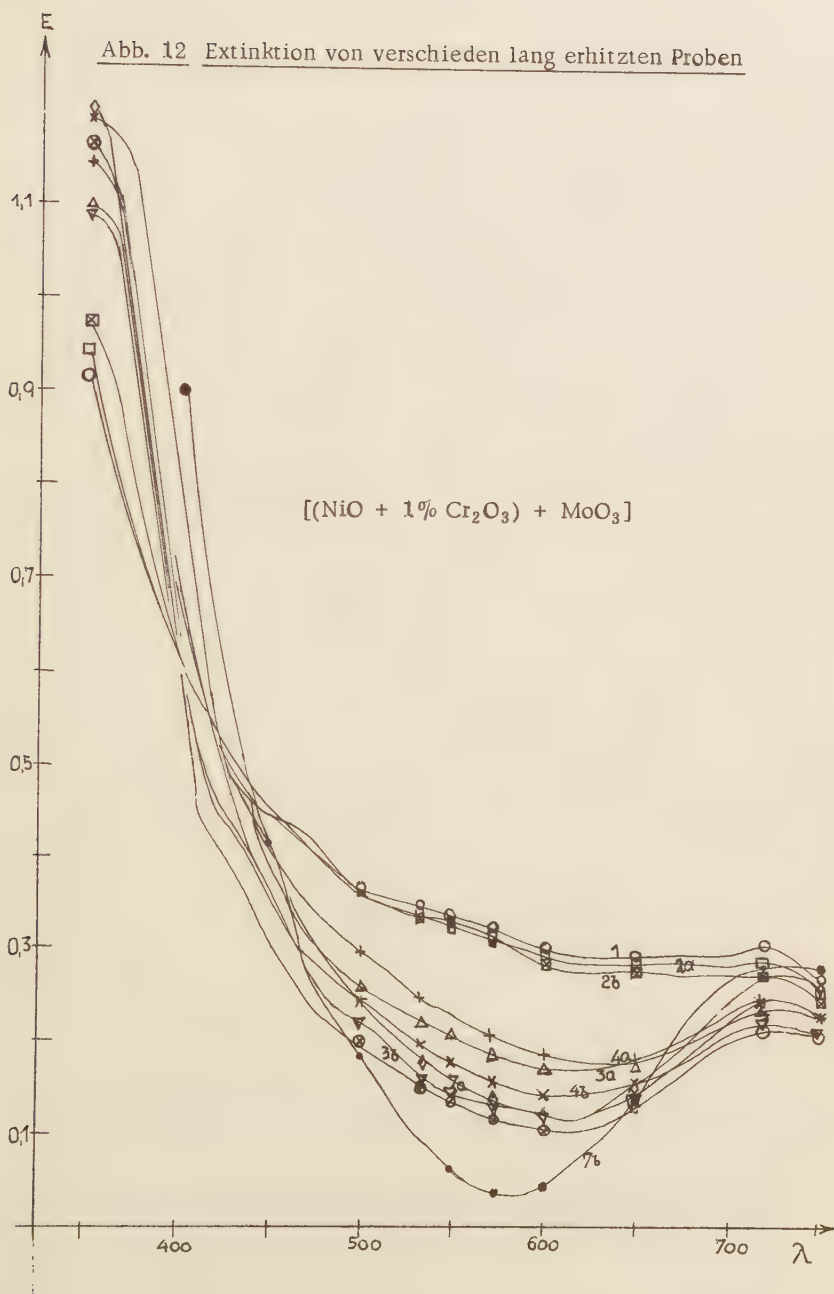


Abb. 12 Extinktion von verschieden lang erhitzten Proben



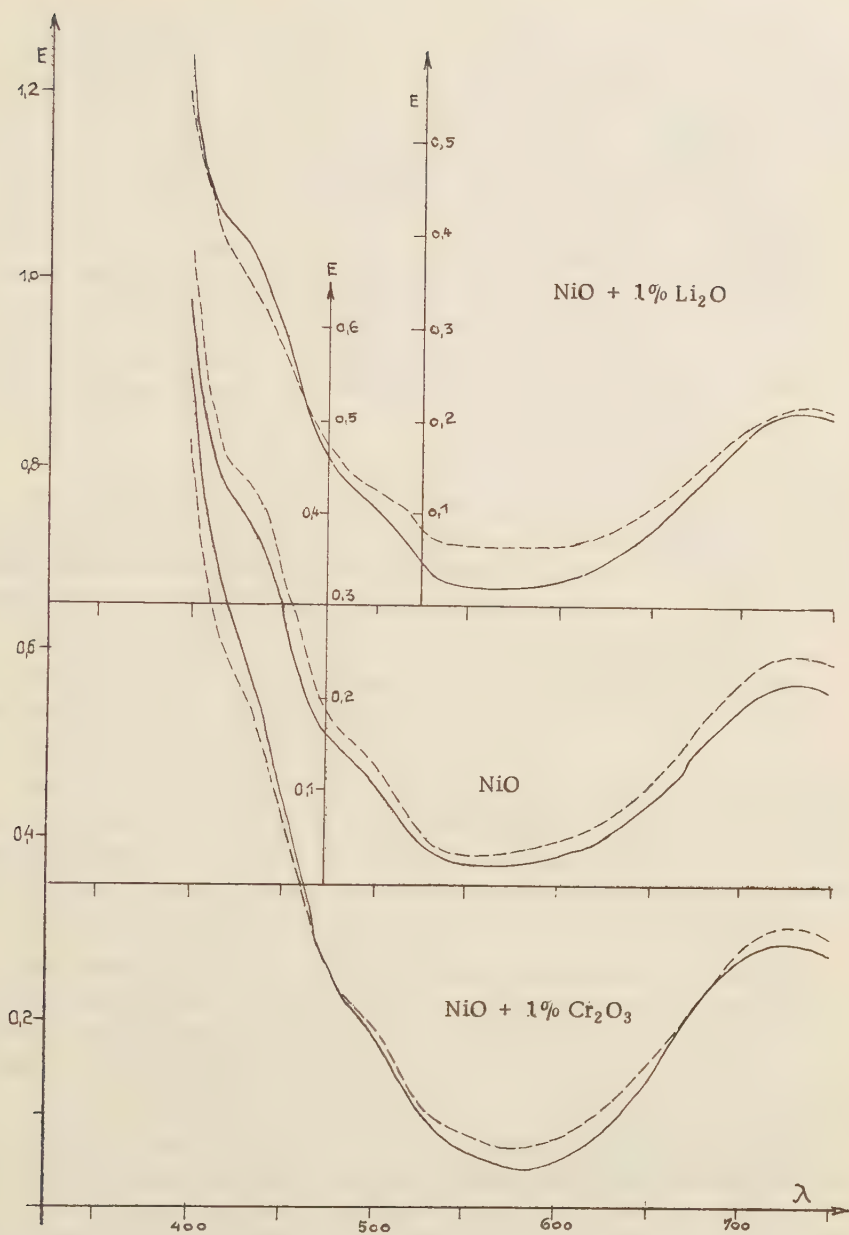


Abb. 13 Extinktionskurven der Nickelmolybdatpräparate

d) Die Absorptionsspektren der Nickelmolybdate.

In Abb. 13 sind die Spektren der über den Lösungsweg dargestellten Nickelmolybdate (siehe S. 9) (gestrichelte Kurve) den Farbkurven der in der Festkörperreaktion gewonnenen Molybdate (ausgezogene Kurve) gegenübergestellt. Bei den letzteren wurden stets die am weitesten durchreagierten Proben zum Vergleich herangezogen; beim Präparat 1, mit reiner Nickeloxydkomponente, wurde die Extinktionskurve des bei 600°C 45 Stunden lang getemperten Produkts, beim Li-haltigen Gemisch die Kurve des 2 Std. lang bei 575°C erhitzten Pulvers und beim Cr-Haltigen die Kurve des in 9 Std. bei 700°C dargestellten Molybdats in die Abbildung eingetragen.

Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den auf verschiedenen Reaktionswegen dargestellten Molybdaten.

e) Vergleich der Nickelmolybdatbildung bei Probe 1, 2 und 3.

Um den Reaktionsfortgang zwischen den drei verschieden gefärbten Proben vergleichen zu können, wurden die Extinktionsdifferenzen von den bei den angewandten Reaktionstemperaturen erhaltenen Farbkurven zur Absorptionskurve des nicht erhitzten Ausgangsgemisches gebildet.

Die Extinktionszunahme, welche infolge der Verdampfung von MoO_3 bei den auf höhere Temperaturen gebrachten Proben 1 und 2 auftritt, wurde zu der Kurve mit tiefster Minimumlage in Beziehung gesetzt, also zur Absorptionskurve der am weitesten durchreagierten Probe.

Setzt man die bei einer Wellenlänge gemessene höchste Differenz zur Bezugskurve gleich 100 und drückt die Extinktionsdifferenzen der dazwischen liegenden Kurven in Prozenten dazu aus, so ist eine gemeinsame Basis geschaffen, auf der ein Vergleich der Reaktionszunahme mit der Temperatur zwischen den drei Proben möglich ist.

Die prozentuale Änderung einer Kurve muss im gesamten Wellenbereich konstant sein. Zur Auswertung werden Wellenlängen, bei denen die Gesamtdifferenz gross ist, bevorzugt, da bei geringerem Kurvenabstand mit einer grösseren Ungenauigkeit gerechnet werden muss.

In Tabelle 7 sind die Extinktionsdifferenzen und die ihnen entsprechenden Prozentwerte für das Präparat 1 bei verschiedenen Wellenlängen zusammengestellt. Die Extinktionskurven der bis 650°C getemperten Proben wurden auf die Z.T.-Kurve bezogen und die Extinktionsdifferenz der 650°C-Kurve (am vollkommensten durchreagierte Probe) gleich 100% gesetzt. Für die von 700-850°C erhaltenen Kurven war die 650°C-Kurve die Ausgangsbasis. Bei den im breiten Minimum der Extinktionskurven gelegenen Wellenlängen lässt sich eine weitgehende Übereinstimmung in den prozentualen Extinktionsdifferenzen erkennen.

Tabelle 7 Prozentuale Extinktionsänderungen mit der Temperatur
(NiO + MoO₃)

λ m μ		720°	650°	600°	550°	500°
T °C		a = $\Delta E_{\text{gemessen}}$		b = $\Delta E_{\text{Prozent}}$		
400	a	0.024	0.024	0.031	0.026	0.025
	b	15	10.5	12.5	9.7	11.3
450	a	0.000	0.008	0.016	0.017	0.006
	b	0	3.5	6.3	6.3	2.7
500	a	0.007	0.010	0.013	0.014	0.000
	b	4.4	4.4	5.2	5.2	0.0
550	a	0.041	0.053	0.058	0.059	0.046
	b	25.6	23.3	23.4	21.9	20.9
600	a	0.121	0.172	0.198	0.216	0.182
	b	75.6	75.7	79.8	80.3	82.7
650	a	0.160	0.227	0.248	0.269	0.220
	b	100	100	100	100	100
650°-Kurve = 0%						
700	a	0.015	0.006	0.005	0.008	0.013
	b	5	3	4.5	9.3	6.0
750	a	0.047	0.027	0.019	0.016	0.039
	b	15.9	13.9	17.1	18.6	18.1
800	a	0.291	0.178	0.099	0.068	0.215
	b	98.9	86.2	80.2	80	100
850	a	0.295	0.193	0.111	0.086	0.208
	b	100	100	100	100	-

In Tabelle 8 sind in gleicher Weise die entsprechenden Daten für das Präparat 2 angeordnet. Auch hier wurde die Extinktion des Präparats vor dem Erhitzen gleich Null gesetzt und der Extinktionsabstand der am weitesten abgelegenen Kurve mit 100% angegeben (600°C, 500°C). Bei den ab 650°C zu höheren Extinktionswerten verschobenen Absorptionskurven wurden die Differenzen zu der Kurve vor dem Sublimationsbeginn gebildet. Der Vergleich der Daten von

Tab. 8 zeigt auch hier eine gleichmässige Zunahme der Extinktionsdifferenz bei den angeführten Wellenlängen.

Tabelle 8 Prozentuale Extinktionsänderungen mit der Temperatur
(NiO + 1%Li₂O) + MoO₃)

λ mμ		750°	700°	600°	560°	500°
T°C		a = $\Delta E_{\text{gemessen}}$ b = $\Delta E_{\text{Prozent}}$				
400	a	0.027	0.026	0.025	0.019	0.016
	b	5.5	5.1	3.8	2.8	2.6
450	a	0.079	0.080	0.075	0.070	0.062
	b	16.2	15.8	11.6	10.5	10.0
500	a	0.297	0.307	0.355	0.365	0.366
	b	61.1	60.6	55.0	54.9	59.2
550	a	0.486	0.506	0.635	0.657	0.618
	b	100	100	98.4	98.5	100
600	a	-	-	0.695	0.667	-
	b			100	100	
600°C (550°)-Kurve = 0%						
650	a	0.017	0.020	0.008	0.004	0.008
	b	5.9	6.9	4.4	2.3	3.4
700	a	0.073	0.076	0.048	0.042	0.059
	b	25.4	26.3	26.7	25.0	24.8
750	a	0.190	0.191	0.118	0.111	0.160
	b	66.2	66.3	65.9	66.0	68.3
800	a	0.287	0.288	0.172	0.151	0.234
	b	100	100	96.0	89.8	100
850	a	-	-	0.179	0.168	-
	b			100	100	

Tabelle 9 gibt die prozentuale Extinktionszunahme des verschieden hoch erhitzten Präparats 3 an. Da bei Probe 3 die Kurven der unterschiedlich getemperten Gemische zu beiden Enden des aufgenommenen Spektralbereichs sich

immer mehr nähern, wurden die Extinktionsdifferenzen im flachen Mittelstück bei Wellenlängen zwischen 500-600 mμ ausgewertet. Bei der steten Zunahme der Differenzwerte war nur eine Bezugskurve erforderlich. Aus der Tabelle geht die angenäherte Konstanz der prozentualen Extinktionsdifferenzen bei den aufgeführten Wellenlängen der gleichen Temperaturkurve hervor.

Tabelle 9 Prozentuale Änderung der Extinktion mit der Temperatur
(NiO + 1%Cr₂O₃) + MoO₃)

λ mμ		600°	570°	550°	540°	500°
T°C		a = $\Delta E_{\text{gemessen}}$		b = $\Delta E_{\text{Prozent}}$		
400	a	0.010	0.008	0.007	0.007	0.003
	b	4.6	3.3	2.9	3.0	1.6
450	a	0.016	0.014	0.012	0.011	0.006
	b	7.3	5.9	5.1	4.7	3.3
500	a	0.017	0.015	0.013	0.011	0.000
	b	7.7	6.3	5.5	4.7	-
550	a	0.033	0.030	0.030	0.027	0.009
	b	15.1	12.7	12.8	11.7	4.4
600	a	0.117	0.112	0.110	0.103	0.073
	b	53.6	47.4	47.4	44.7	40.7
650	a	0.175	0.179	0.174	0.174	0.142
	b	80.2	75.8	74.3	75.6	79.3
700	a	0.179	0.193	0.193	0.189	0.148
	b	82.1	81.7	82.4	82.1	82.7
750	a	0.189	0.205	0.204	0.202	0.164
	b	86.6	86.8	87.1	87.8	91.6
800	a	0.214	0.235	0.234	0.228	0.171
	b	98.1	99.6	100	99.1	95.5
850	a	0.218	0.236	-	0.230	0.179
	b	100	100		100	100

Die prozentualen Extinktionsänderungen von Probe 1, 2 und 3, welche den Umsatzsteigerungen bei der angewandten Temperatur direkt proportional sind, werden in Tabelle 10 einander gegenübergestellt.

Tabelle 10 Vergleich der Extinktionsänderung mit der Temperatur zwischen den Proben 1, 2 und 3.

T °C	$\Delta E\%$		
	Probe 1	Probe 2	Probe 3
400	9.7	2.8	3.3
450	6.3	10.5	5.9
500	5.2	54.9	6.3
550	21.9	98.5	12.7
600	80.3	100	47.4
650	100	2.3	75.8
700	9.3	25.0	81.7
750	18.6	66.0	86.8
800	80	89.8	99.6
850	100	100	100

Da bei den Wellenlängen, bei denen das gebildete Nickelmolybdat die geringste Absorption zeigt, die grösste Wahrscheinlichkeit besteht, durch die aufgenommenen Extinktionsdifferenzen die tatsächlich vorliegenden Verhältnisse zu erfassen, wurden zum Vergleich Wellenlängen aus diesem Bereich verwendet. Die angegebenen ΔE -Werte sind für Präparat 1 bei $\lambda = 550 \text{ m}\mu$, Präparat 2 bei $\lambda = 560 \text{ m}\mu$ und für Präparat 3 bei $\lambda = 570 \text{ m}\mu$ bestimmt worden.

Die grösste Umsatzsteigerung wird beim Li-haltigen Reaktionsgemisch (Probe 2) verzeichnet, welches schon nach der 1stündigen Temperung bei 500°C bis zur Hälfte durchreagiert ist und mit dem vollständigen Reaktionsumsatz bei 600°C die stärkste Reaktionszunahme mit der Temperatur aufweist.

Das Reaktionsgemisch 1, mit reinem Nickeloxyd als Komponente, braucht zwar eine höhere Temperatur für den Reaktionsstart, doch ist die Umsatzsteigerung mit der Temperatur auch hier beachtlich.

Die geringste Reaktionszunahme mit der Temperatur lässt sich beim Reaktionsgemisch mit Chromzusatz feststellen. Ein vollständiger Umsatz wird hier erst bei 850°C erreicht.

In Abb. 14a ist der beobachtete Reaktionsumsatz in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch ausgewertet. Nach dem Anstieg der Geraden wirkt eine Temperaturzunahme beim Präparat 1 am meisten umsatzfördernd. Die geringste Steigung der Geraden 3 beweist aufs neue die langsame Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur beim chromhaltigen Reaktionsgemisch.

Abb. 14b zeigt die gemessene Sublimation des MoO_3 bei den Proben 1 und 2 in Abhängigkeit von der Temperatur. Obwohl der Sublimationsbeginn der Probe 2 bei tieferer Temperatur liegt, zeigt der schwächere Anstieg der Gerade 2 eine kleinere Sublimationszunahme mit der Temperatur als bei Probe 1.

Eine eingehende Besprechung dieser Versuchsergebnisse wird in der anschließenden Diskussion der Zusammenhänge zwischen beobachteter Reaktionsgeschwindigkeit und Fehlordnung im Nickeloxyd gebracht.

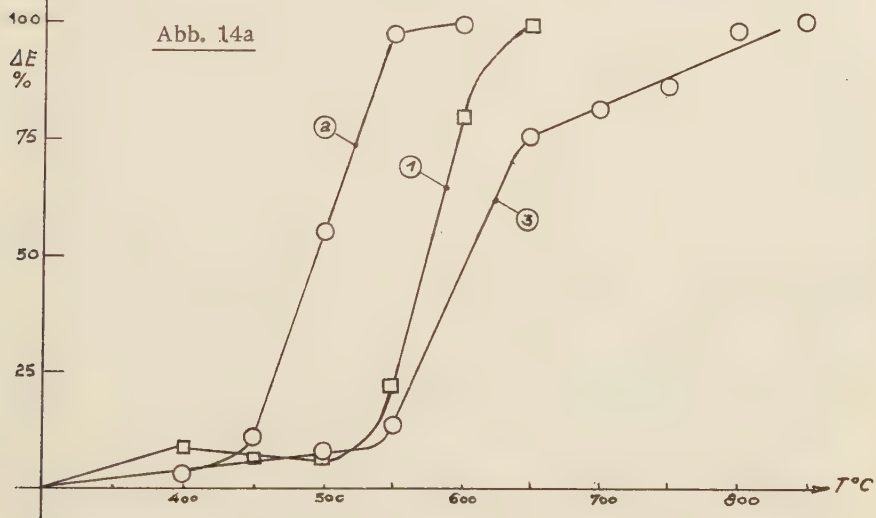
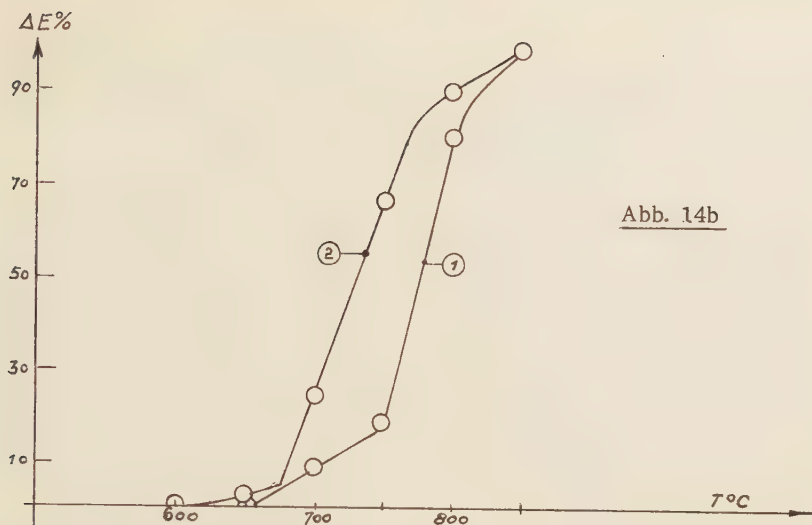


Abb. 14a Änderung der Extinktion (%) mit der Temperatur (Reaktion)

Abb. 14b Änderung der Extinktion (%) mit der Temperatur
(Sublimation von MoO_3)

Kurven 1: $\text{NiO} + \text{MoO}_3$; Kurven 2: $\text{NiO} + \text{Li}_2\text{O} (1\%) + \text{MoO}_3$
 Kurve 3: $\text{NiO} + 1\% \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$

Besprechung der Ergebnisse

a) Bereits durchgeführte Bestimmungsmethoden der verschiedenen Fehlordnungstypen

Eine häufig angewandte Methode zur Bestimmung des Fehlordnungstyps, welche zum ersten Mal von WAGNER u. BEYER (Lit. 33) durchgeführt wurde, ist der Vergleich der gemessenen Dichte mit der aus röntgenographischen Aufnahmen berechneten. Nach diesem Verfahren hat z.B. BERGER (Lit. 34) das Vorhandensein von Kationenleerstellen bei einem überschüssiges Fe_2O_3 enthaltendem Zinkeisen-spinell nachgewiesen. Es ist zu vermuten, dass derartige Dichtenuntersuchungen beim fehlgeordneten Nickeloxyd, welches nach dem Ergebnis der Schüttgewichtsbestimmung (siehe S. 8) je nach dem Zusatz eine unterschiedliche Dichte aufweist, zu aufschlussreichen Ergebnissen führen würden.

SCHOTTKY (Lit. 35) führt für NaCl die Bestimmung des wahrscheinlichen Fehlordnungstyps an Hand von gitterenergetischen Daten durch. In ähnlicher Weise gelangten JOST (Lit. 36, 37), MOTT u. LITTLETON (Lit. 38) durch Behandlung der energetischen Verhältnisse an bestimmten Fehlordnungsmodellen zu einer Beurteilung des herrschenden Fehlordnungstyps bei anderen Gittern.

Bei einer anderen Methode wird an Hand von reichhaltigen Untersuchungen der Zusammenhang von Photoleitfähigkeit und SCHOTTKY- bzw. FRENKEL-Ionenfehlordnung diskutiert (PICK, Lit. 39).

Zahlreich sind die Arbeiten, die sich mit der elektrischen Leitfähigkeit bei Fehlordnungsänderungen befassen und aus diesen Daten Anhaltspunkte für die Konzentration und Art der fehlgeordneten Elektronenstörstellen erhielten ($\ominus$ bzw. $\oplus$), und daraus Modellbilder für den wahrscheinlichen Fehlordnungstyp schufen (WAGNER, Lit. 28, 11, MILLER, (Lit. 40), HAUFFE u. VIERK (Lit. 41, 42) und andere).

ANDERSON u. RICHARD (Lit. 43) machten Aussagen über den Fehlordnungscharakter, welchen sie aus der Abhängigkeit der Selbstdiffusionskonstante vom Abstand von der Oberfläche eines Presskörpers, der in einer Atmosphäre der elektrisch negativen Gitterkomponente gehalten war, ableiteten.

Neuerdings hat ENGELL (Lit. 44) eine Methode entwickelt, die es erlaubt, Abweichungen von der Stöchiometrie in Oxyden auf elektrochemischem Weg zu bestimmen. Nach diesem Verfahren wurde von ihm die Konzentration der überschüssig eingebauten Gitterkomponente im CdO, ZnO und FeO, wie auch im CdO, ZnO und CuO mit Zusatz von höher- und niederwertigen Metall-Ionen untersucht.

Es sei noch erwähnt, dass sich viele Arbeiten mit der Abhängigkeit der katalytischen Eigenschaften vom herrschenden Fehlordnungstyp und -grad befassen.

Als Beispiel seien die Arbeiten von SCHWAB u. BLOCK (Lit. 45) angeführt, in denen die katalytische Aktivität von $\text{NiO-Li}_2\text{O}$; $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ - und $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ - Mischoxyden bei der CO-Oxydation untersucht wird.

b) Die Geschwindigkeitskonstante der Nickelmolybdatbildung

Für die isotherm geleitete Reaktion in einem Pulvergemisch zwischen zwei Kristallarten gilt die Beziehung (Lit. 46)

$$\left(1 - \sqrt{\frac{100 - x}{100}}\right)^2 = \frac{2 \cdot k \cdot t}{r^2} = k' \cdot t,$$

wenn vorausgesetzt wird, dass die Pulverkörner Kugeln von einheitlicher Grösse sind und jede Kugelart von der anderen vollständig umgeben wird. In dieser Gleichung bedeuten: x den prozentualen Reaktionsumsatz, r den mittleren Kugelradius und t die Reaktionszeit.

Nach dieser Gleichung, welche die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den räumlichen Faktoren der reagierenden Partner berücksichtigt, konnte die Geschwindigkeitskonstante für die jeweils angewandte Temperatur berechnet werden. Es wurden dazu die gemessenen, in Prozenten ausgedrückten Extinktionsdifferenzen dem Reaktionsumsatz bei dieser Temperatur gleichgesetzt. Dieses Vorgehen ist nur unter der Annahme vertretbar, dass eine Proportionalität zwischen dem gemessenen Extinktionswert und der Konzentrationszunahme des gebildeten Nickelmolybdats vorhanden ist. Es können dadurch natürlich keine absoluten Daten gewonnen werden, sondern nur Vergleichswerte.

In Tabelle 11 sind die bei den angewandten Reaktionstemperaturen von $400-850^\circ\text{C}$ berechneten Geschwindigkeitskonstanten für die drei Reaktionsgemische eingetragen. Für jede Probe wurden die Extinktionsdifferenzen bei drei verschiedenen Wellenlängen ausgewertet. Zwischen den Parallelwerten besteht eine gute Übereinstimmung.

Die bei einer gegebenen Temperatur ermittelten Daten für k weisen auch hier wieder auf die höchste Reaktionsgeschwindigkeit beim Li-haltigen Präparat und auf die niederste beim Präparat mit Cr_2O_3 -Zusatz hin.

Die anschliessende Berechnung der Aktivierungsenergie für die Nickelmolybdatbildung ist nur unter der Voraussetzung sinnvoll, dass der nach obiger Beziehung berechnete Geschwindigkeitsfaktor k für eine gegebene Temperatur annähernd eine Konstante darstellt. Zur Prüfung der Konstanz von k wurden die bei gleichbleibender Temperatur und variierten Reaktionszeiten erzielten prozentu-

alen Extinktionsdifferenzen in die Gleichung eingesetzt und k berechnet. In Tabelle 12 sind die bei der Reaktionstemperatur von 575°C gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten für die drei Gemische zusammengestellt. Es wurden Temperzeiten von $\frac{1}{2}$, 1, 2 und 3 Stunden angewandt.

Tabelle 11 Die Geschwindigkeitskonstanten k bei den Reaktionstemperaturen von $400-850^{\circ}\text{C}$ für Probe 1, 2 und 3.

T $^{\circ}\text{C}$	Präparat 1		Präparat 2		Präparat 3	
	λ m μ	k	λ m μ	k	λ m μ	k
400	550	0.0010	500	0.00007	540	0.00010
400	600	0.0019	560	0.00009	570	0.00012
400	670	0.0015	600	0.00016	600	0.0005
450	550	0.0005	500	0.0012	540	0.00025
450	600	0.0005	560	0.0013	570	0.0004
450	670	0.0001	600	0.0016	600	0.00063
500	550	0.0003	500	0.067	540	0.00025
500	600	0.0003	560	0.055	570	0.00046
500	670	0.0003	600	0.055	600	0.0007
550	550	0.0063	500	1.00	540	0.0020
550	600	0.0073	560	0.576	570	0.0023
550	670	0.0079	600	0.563	600	0.0045
600	550	0.18	500	1.0	540	0.0324
600	600	0.17	560	1.0	570	0.0381
600	670	0.16	600	1.0	600	0.0513
650	550	1.0			540	0.142
650	600	1.0			570	0.145
650	670	1.0			600	0.142
700					540	0.191
700					570	0.187
700					600	0.191
750					540	0.258
750					570	0.240
750					600	0.240
800					540	0.550
800					570	0.708
800					600	0.631
850					540	1.0
850					570	1.0
850					600	1.0

Tabelle 12 Geschwindigkeitskonstanten bei 575°C der Proben 1, 2 und 3.

Probe	a = k · t b = k	Reaktionszeit (Std.)			
		1/2	1	2	3
NiO + MoO ₃	a	0.032	0.040	0.072	0.098
	b	0.064	0.040	0.036	0.033
NiO + 1%Li ₂ O + MoO ₃	a	0.14	0.34	0.53	1.00
	b	0.28	0.34	0.27	0.33
NiO + 1%Cr ₂ O ₃ + MoO ₃	a	0.018	0.036	0.062	0.073
	b	0.036	0.036	0.031	0.024

Die Extinktionsdifferenzen wurden wieder bei der Wellenlänge ausgewertet, bei welcher die höchste Gesamtänderung gemessen wurde. Ein Vergleich der erhaltenen Daten für k zeigt dass eine angenäherte Konstanz vorhanden ist. Da bei der Auswertung des Reaktionsgeschehens Annahmen gemacht wurden ($\Delta E\%$ = Molybdatkonzentration %), welche einer quantitativen Erfassung der vorliegenden Verhältnisse entgegenstehen, lassen sich natürlich Streuungen im obigen Ausmass bei den k-Werten nicht vermeiden. Die dadurch bedingten Abweichungen liegen jedoch noch gut unter der zulässigen Fehlergrenze für die anschliessende Auswertung der ARRHENIUS-Geraden.

c) Diskussion der Änderung der Aktivierungsenergie

Die Grössen der Aktivierungsenergien der Reaktionen mit den verschiedenen Nickeloxydpräparaten wurden nach der ARRHENIUSschen Formel

$$\lg k = B - \frac{q_s}{2.3 RT}$$

näherungsweise bestimmt.

Abb. 15 zeigt die „ARRHENIUS-Kurven“ der drei Reaktionsgemische. Es wurden die Logarithmen der oben ermittelten k-Werte gegen die Temperatur aufgetragen.

Die Kurve 1 für reines NiO ging aus dem Messergebnis bei $\lambda = 550 \text{ m}\mu$ hervor, Kurve 2 für NiO + 1% Li₂O bei $\lambda = 560 \text{ m}\mu$ und Kurve 3 für NiO + 1% Cr₂O₃ bei 600 m μ . Wie in Abb. 14 wurde die Auswertung bei den Wellenlängen mit der höchsten gemessenen Gesamtdifferenz der Extinktion vorgenommen. In Tabelle 13 sind die zugehörigen Daten, welche den in Tabelle 11 angegebenen Werten entsprechen aufgeführt.

Abb. 15 ARRHENIUS-Gerade

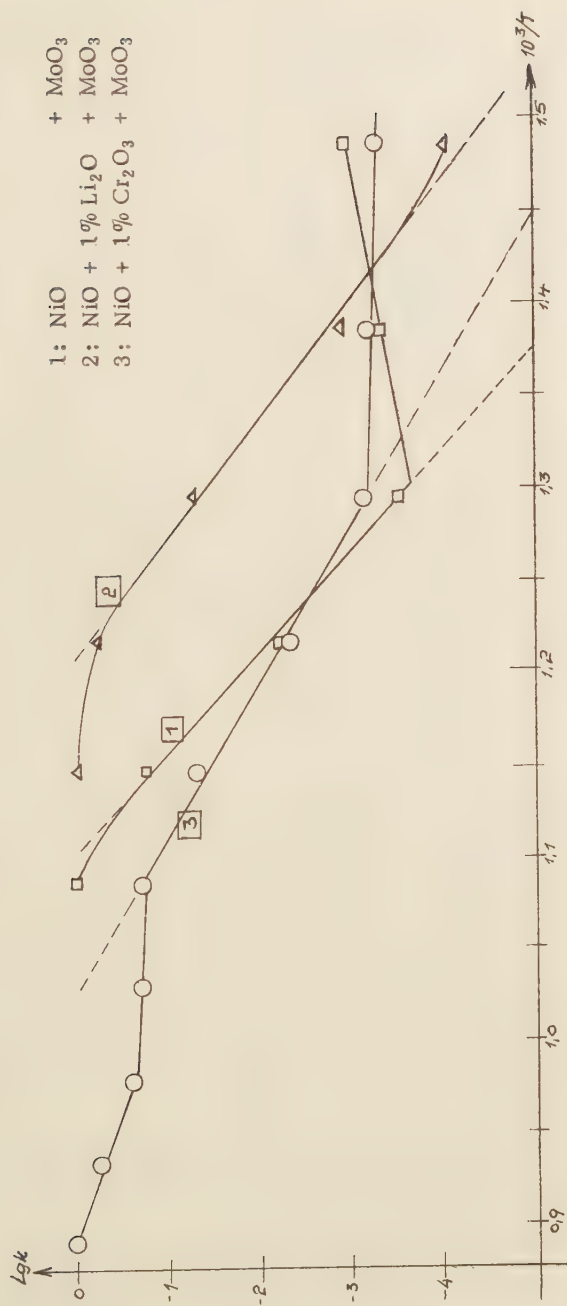


Tabelle 13 Daten zu den ARRHENIUS-Geraden

T°C 10 ³ /T	Präparat 1		Präparat 2		Präparat 3	
	λ mμ	lg k	λ mμ	lg k	λ mμ	lg k
400 1.485	550	- 2.95	500 - 4.11		540 - 4.00	
400 1.485	600	- 2.72	560 - 4.04		570 - 3.90	
400 1.485	670	- 2.83	600 - 3.78		600 - 3.29	
450 1.383	550	- 3.33	500 - 2.92		540 - 3.59	
450 1.383	600	- 3.33	560 - 2.88		570 - 3.39	
450 1.383	670	- 4.15	600 - 2.79		600 - 3.20	
500 1.293	550	- 3.50	500 - 1.17		540 - 3.59	
500 1.293	600	- 3.50	560 - 1.26		570 - 3.33	
500 1.293	670	- 3.45	600 - 1.26		600 - 3.15	
550 1.215	550	- 2.20	500 - 0.0		540 - 2.70	
550 1.215	600	- 2.14	560 - 0.24		570 - 2.63	
550 1.215	670	- 2.10	600 - 0.25		600 - 2.35	
600 1.145	550	- 0.75	500 - 0.0		540 - 1.49	
600 1.145	600	- 0.76	560 - 0.0		570 - 1.42	
600 1.145	670	- 0.80	600 - 0.0		600 - 1.29	
650 1.083	550	- 0.0			540 - 0.85	
650 1.083	600	- 0.0			570 - 0.84	
650 1.083	670	0.0			600 - 0.75	
700 1.028					540 - 0.72	
700 1.028					570 - 0.73	
700 1.028					600 - 0.72	
750 0.977					540 - 0.59	
750 0.977					570 - 0.62	
750 0.977					570 - 0.62	
800 0.932					540 - 0.20	
800 0.932					570 - 0.15	
800 0.932					600 - 0.26	
850 0.890					540 0.0	
850 0.890					570 0.0	
850 0.890					600 0.0	

Aus der Steigung der Geraden ergibt sich die Aktivierungsenergie für

reines NiO	zu 82,4 kcal/Mol
NiO + 1 % Li ₂ O	zu 69,2 kcal/Mol
NiO + 1 % Cr ₂ O ₃	zu 53,7 kcal/Mol

Diese Wertangaben, welche natürlich nicht mit den tatsächlichen identisch sind, doch deren Symbasie zu jenen im grossen ganzen angenommen werden darf, weisen auf eine hohe Reaktivität beim Präparat 3 hin. Das Präparat 2 besitzt ebenfalls eine grössere Reaktivität als das reine Nickeloxyd enthaltende Reaktionsgemisch. Da beim Li-haltigen Präparat die höchste Reaktionsgeschwindigkeit gemessen wurde und beim NiO-Cr₂O₃-Mischoxyd die geringste (siehe Abb. 14a), hätte für die Probe 2 die kleinste und für Probe 3 die grösste Aktivierungsenergie erwartet werden können. Doch nach diesem überraschenden Ergebnis wird durch den Chromzusatz die Reaktivität im Nickeloxyd sehr stark vergrössert.

Anscheinend wird auch durch den Einbau von Li₂O die Energie zur Ablösung der Nickel-Ionen im Gitter erniedrigt, doch in weit geringerem Masse. Bei der Temperung der Gemische wurde stets der grösste Reaktionsumsatz beim Li-haltigen Präparat und der kleinste beim Cr-haltigen Nickeloxyd beobachtet. Danach hätte gefolgert werden können, dass der Lithiumeinbau im Nickeloxydgitter einen grösseren Fehlordnungsgrad bewirkt, dagegen der Einbau von Chrom-Ionen die Fehlordnung vermindert.

Doch das Ergebnis der ARRHENIUSschen Gleichung befürwortet das Gegenteil. Die kleine Aktivierungsenergie der Reaktion beim chromhaltigen NiO als Komponente spricht für die Zunahme der Gitterfehlordnung beim Einbau von Chrom-Ionen in Form von Cr₂O₃.

Dass auch beim NiO-Li₂O-Mischoxyd eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie vorliegt, kann durch die grössere Beweglichkeit der dreiwertigen Nickel-Ionen infolge ihres kleineren Ionenradius begründet werden; wie eingangs ja erörtert wurde, nimmt die Zahl der Defektelektronen im NiO bei Li-Zusatz zu, was in der korpuskularen Ausdrucksweise der Zunahme von dreiwertigen Nickel-Ionen entspricht.

Das Phänomen, dass trotz der kleinen Aktivierungsenergie das chromhaltige Reaktionsgemisch den kleinsten Umsatz pro Zeit und Temperatur aufweist, kann durch folgende Überlegungen erklärt werden:

Nach der delogarithmierten ARRHENIUS-Gleichung

$$k = B \cdot \exp. - q/RT$$

wird die Reaktionsgeschwindigkeit ausser von der Temperatur und der Aktivierungsenergie noch durch den Faktor B, den Häufigkeitsfaktor bestimmt. In der Regel nimmt der Häufigkeitsfaktor B mit der Aktivierungsenergie zu (CONSTABLE, Lit. 47) u. (CREMER, Lit. 48). Grosse q-Werte geben einen steilen Anstieg der Geraden und eine starke Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Temperatur. Der Faktor B, welcher unter anderem den Bruchteil der aktiven Oberflächenverteilung, die Wahrscheinlichkeit für das Überschreiten der Energieschwelle sowie den temperaturabhängigen Faktor des MAXWELLSchen Verteilungsgesetzes enthält, wirkt der Zunahme der Aktivierungsenergie entgegen. Dieser Kompensationseffekt kann durch die allgemeine Erfahrung, die bereits im MAXWELLSchen Verteilungssatz enthalten ist, dass Zentren mit mittlerer Energie viel häufiger auftreten als solche mit höherer, erklärt werden.

Es ist also besser, zwei zu vergleichende Stoffe nach ihren B-Werten zu beurteilen, als durch ihre Geschwindigkeitskonstanten, um Einblick in ihr unterschiedliches Verhalten zu gewinnen. Die Grösse des Häufigkeitsfaktors ergibt sich in der graphischen Auswertung aus dem Ordinatenabschnitt, bei dem die ARRHENIUS-Gerade die Ordinate schneidet. In Abb. 15 lässt sich grössenordnungsmässig feststellen, dass der Häufigkeitsfaktor für die Reaktion 1 am grössten und für die Reaktion 3 am kleinsten ist.

Beim Li-haltigen Präparat darf auch nicht unerwähnt bleiben, dass infolge der grösseren Dichte eine Umsatzsteigerung durch die grössere Zahl an Nickel-Ionen in der Reaktionszone hervorgerufen werden kann.

Zuletzt seien noch die Abweichungen der erhaltenen Geraden von wahren ARRHENIUS-Geraden erörtert. Das Abbiegen der Geraden bei niederen Temperaturen (besonders bei Kurve 1 und 3) wird durch den Zustand der Gitteroberfläche bestimmt. Würde die Reaktion streng den Bedingungen der ARRHENIUS-Gleichung gehorchen, so dürfte bis 450°C z.B. bei Kurve 1 keine Reaktion stattfinden. Doch da in der Oberfläche eines Gitters andere energetische Verhältnisse herrschen als im Gitter, findet hier bereits bei tieferen Temperaturen eine Reaktion statt, welche vor allem längs den Rissen und Poren der Oberfläche, also an energetisch besonders begünstigten Stellen, einsetzt. Durch diesen Effekt wird die Aktivierungsenergie, welche für den eigentlichen Reaktionsablauf massgebend ist, in diesem Temperaturbereich verfälscht.

Das Abbiegen der oberen Enden der Geraden wird durch die Berechnung der k-Werte aus den Extinktionsdifferenzen bedingt. Die Extinktionshöhe erreicht bei vollständigem Reaktionsumsatz einen maximalen Wert, der für alle drei Reaktionsgemische gleich ist (100%). Es wurden hier also indirekt die Konzentrationen (ΔE) des gebildeten Nickelmolybdats aufgetragen, welche zwar bei geringem Umsatz der Reaktionsgeschwindigkeit proportional sind, doch im Gegensatz zu dieser einen Grenzwert bei vollständigem Umsatz erreichen.

In gleicher Weise wurde die Aktivierungsenergie für die MoO_3 -Sublimation beim Präparat 1 und 2 ermittelt. Abb. 16 zeigt die ARRHENIUS-Geraden für den Verdampfungsvorgang. In Tabelle 14 sind die entsprechenden Daten, sowie zwei Vergleichswerte, welche bei anderen Wellenlängen ermittelt wurden, zusammengestellt. Die k-Werte wurden in diesem Falle nach der Gleichung

$$k = 1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}$$

errechnet, da beim Sublimationsvorgang nur die räumlichen Faktoren eines MoO_3 -Korns, und nicht die zweier miteinander reagierender Partikel berücksichtigt werden müssen.

Abb. 16

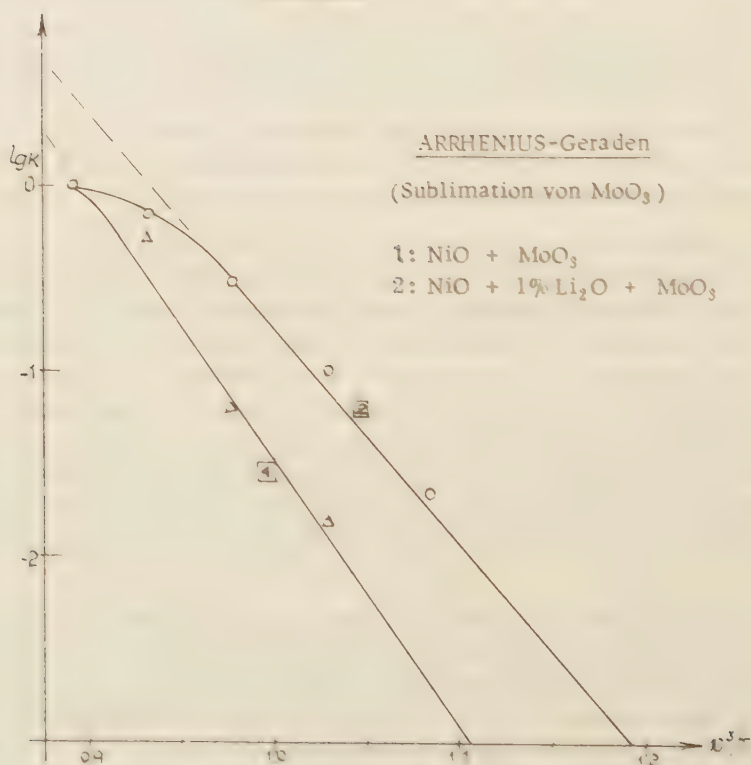


Tabelle 14 Daten zu den ARRHENIUS-Geraden der Sublimation

T °C	10 ³ /T	Präparat 1		Präparat 2	
		mp	lg k	mp	lg k
650	1.083	-	-	500	- 1.94
650	1.083	-	-	560	- 2.10
650	1.083	-	-	600	- 1.66
700	1.028	550	- 1.49	500	- 1.04
700	1.028	600	- 1.81	560	- 1.03
700	1.028	670	- 1.85	600	- 1.00
750	0.977	550	- 1.17	500	- 0.49
750	0.977	600	- 1.21	560	- 0.52
750	0.977	670	- 1.26	600	- 0.52
800	0.932	550	- 0.39	500	- 0.0
800	0.932	600	- 0.28	560	- 0.27
800	0.932	670	- 0.19	600	- 0.18
850	0.890	550	0.0	500	0.0

Aus der Steigung der Geraden ergibt sich die Aktivierungsenergie für die Verdampfung aus dem Reaktionsgemisch mit

reinem NiO	zu 65 kcal/Mol
NiO + 1% Li ₂ O	zu 53 kcal/Mol

In der Literatur ist die Sublimationswärme des reinen Molybdänoxyds zu 68.1 kcal/Mol bei 695°C angegeben. Die gefundenen Werte liegen in der Größenordnung des Literaturwerts.

Dass die tatsächliche Aktivierungsenergie nicht genau ermittelt werden konnte, ist durch die rein qualitative Natur der hier angewandten Bestimmungsmethode begründet. Immerhin zeigt die Ähnlichkeit von gefundenem und theoretischem Wert, dass durch unser Verfahren eine ziemliche Annäherung an die wirklich vorliegenden Verhältnisse gelingt. Ausserdem ist auch zu beachten, dass ein Teil der sublimierenden MoO₃-Partikel durch den parallel sich abspielenden Vorgang der Molybdatbildung abgefangen wird, so dass hier nicht die gleichen Bedingungen wie bei der Sublimation des reinen MoO₃ vorliegen. Dieses Abfangen ist ja beim Reaktionsgemisch mit NiO + 1% Cr₂O₃ als Komponente bereits so stark, dass sich die Sublimation des MoO₃ hier erst bei wesentlich höheren Temperaturen bemerkbar macht.

d) Überlegungen zu den energetischen Verhältnissen im Gitter bei Fehlordnung

Die Erfahrungstatsache, dass Ionenleitung und Diffusion in einem Stoff einer Temperaturfunktion gehorchen (Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D von der Temperatur: $D = B \exp. -E/RT$), führte zur Anwendung der BOLTZMANN-MAXWELLSchen Energieverteilung auf die Gitterbestandteile. Demnach kann nur der Bruchteil der Gitterbauteile am Diffusionsstrom unter dem Einfluss von Konzentrationsgradienten teilnehmen, der eine Mindestenergie E besitzt. Es liegt nun nahe, dass die Grösse dieser Energie in der Nähe der Gitterenergie angenommen wird, da ja gegen diese eine Arbeit geleistet werden muss. Es hat sich aber gezeigt, dass die Diffusionsenergie im allgemeinen viel geringer ist (ungefähr um eine Zehnerpotenz). Diese Abweichung wurde durch die Energieverlagerung bei Gitterfehlordnung erklärt.

Die Ablösungsarbeit im fehlgeordneten Gitter ist also geringer, folglich müssen die Fehlordnungsstellen aktivierte Zentren im Gitter bilden.

Im Nickeloxydgitter wird der Nickelunterschuss durch das Auftreten von Leerstellen im Kationenteilgitter erklärt. Bei den folgenden Überlegungen ist die zur Erzeugung einer Ionenleerstelle benötigte Energie von der Temperatur abhängig.

$$E_{\square} = E_{\square}^0 + \alpha V_0 T \frac{dE}{dV}$$

$E_{\square}^0$ = die Energie, um eine Ionenleerstelle am absoluten 0-Punkt zu bilden,
 α = thermischer Ausdehnungskoeffizient, V_0 = Volumen des idealen Kristalls.

Mit steigender Temperatur nimmt auch die Fehlordnungsenergie zu.

Nach der Überlegung, dass die Energie zur Entfernung eines Ions aus dem Gitterverband gleich der Energie des umgekehrten Vorgangs, der Besetzung einer Leerstelle durch ein aus dem Unendlichen kommendes Ion ist, folgt

$$E_{\square} \approx E_g ,$$

d.h., dass der Energiegehalt einer Leerstelle in der Grössenordnung der Gitterenergie liegt. Aus diesem Resultat allein wären noch keine grösseren Änderungen des Energiezustandes bei Gittern mit unterschiedlichem Fehlordnungsgrad zu erwarten. Erst bei Berücksichtigung der Verhältnisse in unmittelbarer Umgebung der Leerstelle geht der Einfluss der Fehlstelle auf den Gesamtenergiegehalt des Gitters hervor.

Durch die Polarisation der Ionen, welche die Leerstelle umgeben, erhält eine Leerstelle ein elektrostatisches Potential, dessen Grösse ausser von der Polarisation

der Nachbar-Ionen noch vom Radius der Leerstelle, welche in erster Näherung als Hohlkugel betrachtet wird, abhängig ist (JOST, Lit. 49). Nach Einführung des elektrostatischen Potentials in die obige Beziehung wird die Energie zur Erzeugung einer Leerstelle umso kleiner, je grösser das dabei auftretende Potential Φ ist:

$$E_D = E_g - \frac{1}{2} e \Phi$$

(Genaue Berechnungen der Φ -Werte wurden von MOTT u. LITTLETON (Lit. 50) durchgeführt.) Die Polarisation eines die Leerstelle umgebenden Nickel-Ions kann auch so ausgedrückt werden, dass dieses Nickel-Ion eine höhere Energielage einnimmt. Ein energetischer Vergleich zwischen dem Nickel-Ion an der Leerstelle und dem Nickel-Ion in grösserem Abstand von dieser lässt sich anschaulich durch die Betrachtungsweise, dass beide Gitterlagen sich in Energiemulden mit unterschiedlicher Energiehöhe befinden, anstellen. Abb. 17 gibt schematisch die Verhältnisse wieder.

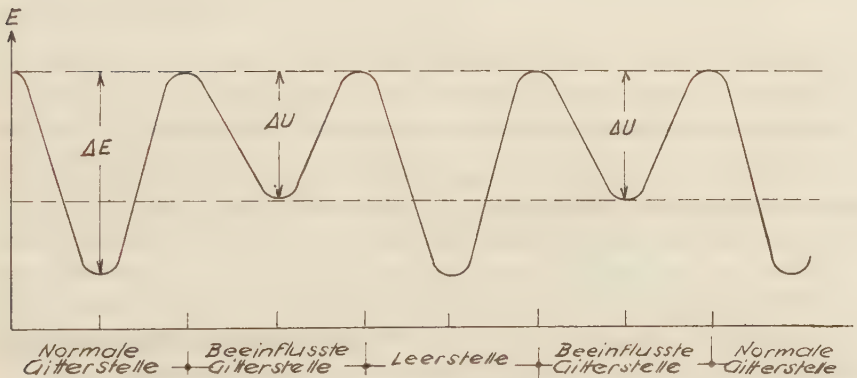


Abb. 17 Schematische Darstellung der Energielagen im nahen und weiten Abstand der Nickel-Ionen von der Leerstelle.

Für den Übergang eines Nickel-Ions vom ungestörten normalen Gitterpaltz zum nächsten wird zur Überwindung der Energieschwelle die grosse Energie E

benötigt; dagegen ist beim Besetzen der Leerstelle durch ein benachbartes Nickelion nur ein Energieaufwand von U erforderlich ¹⁾. Daraus kann die Folgerung gezogen werden, dass die der Leerstelle benachbarten energiereicheren Ionen die Reaktionsgeschwindigkeit günstig beeinflussen, d.h. die Aktivierungsenergie herabsetzen. — In der Literatur wird die höhere Energielage meist der Leerstelle zugeordnet; im Prinzip wird jedoch durch beide Betrachtungsweisen das gleiche ausgesagt.

Aus den im vorigen Kapitel behandelten Grössen der Aktivierungsenergien bei den einzelnen NiO-Präparaten ergibt sich für die Fehlordnungsänderung im Nickeloxydgitter folgendes Bild:

Die starke Erniedrigung der Aktivierungsenergie beim NiO-Cr₂O₃-Mischoxyd befürwortet eine erhebliche Zunahme der Leerstellenkonzentration im Nickeloxyd. Beim Präparat 2 müsste nach der geringen Abnahme der Aktivierungsenergie ebenfalls auf eine, wenn auch geringe Zunahme der Leerstellen geschlossen werden. Da dies aber wegen des später zu besprechenden für das Fehlordnungsgleichgewicht gültigen Massenwirkungsgesetzes nicht möglich ist, wird die Aktivitätssteigerung beim Präparat 2, wie zuvor, auf die grössere Ionenbeweglichkeit infolge des kleineren Ionenradius zurückgeführt, sowie auch auf die Zunahme der Ni-Ionen in der Reaktionszone (grössere Dichte).

e) Die Gitterselbstdiffusion

Nachdem der Reaktionsbeginn bei Festkörperreaktionen eine Funktion der Gitterselbstdiffusion ist, soll auch diese näher beschrieben werden.

Unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Fehlordnungsenergie von der Temperatur und der Volumenausdehnung folgt für das Gleichgewicht die Konzentration der Fehlstellen in einem Gitter zu:

$$n_{\square}/n_0 = \gamma \cdot B \cdot \exp. (-E_{\square}^0 / kT).$$

$n_{\square}$ = Anzahl der Leerstellen, n_0 = Gesamtzahl der Ionen. Der Faktor γ beschreibt die Änderung der Schwingungsfrequenz (ν/ν') bei Fehlordnung. Der Faktor B enthält die Temperatur- und Volumenabhängigkeit der Fehlordnungsenergie $E_{\square}^0$ ($E_{\square}^0$ = gültig am absoluten Nullpunkt).

Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Leerstelle unter Überwindung der Energieschwelle U (siehe oben) in der Zeiteinheit zur nächsten Gitterstelle gelangt, ist nach MOTT u. GURNEY (Lit. 51) gleich $q \approx \nu_{\exp.} (-U/kT)$. Die Anzahl der

¹⁾ Dieser Übergang ist gleichzeitig mit der Bildung einer neuen Leerstelle verknüpft; die Leerstelle wandert durch das Gitter.

durch eine Scheibe mit der Dicke der Gitterkonstanten a und der Einheitsfläche in der Sekunde wandernden Fehlstellen wird weiter durch den Ansatz $qa^2 \cdot dn/dx$ bestimmt, wobei die Grösse qa^2 dem Diffusionskoeffizienten D für fehlgeordnete Teilchen entspricht.

Die makroskopisch beobachtbare Diffusionskonstante ergibt sich daraus zu $D = n_{\square}/n_O qa^2$. Nach dem Einsetzen des Wertes für $n_{\square}/n_O$ in die Gleichung und unter Berücksichtigung der Abnahme der Schwellenenergie mit Temperaturanstieg gelangt man für die Diffusionskonstante zu dem Ausdruck

$$D = D_0 \cdot \exp. (-A/T),$$

wobei D_0 eine für den Fehlordnungstyp charakteristische Konstante bedeutet, welche von MOTT u. GURNEY in der Grössenordnung von 10^2 bis $10^3 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ für SCHOTTKY-Fehlordnung geschätzt wurde. In der Grösse A , der Aktivierungsenergie der Diffusion, sind die Energiegrössen der Fehlstelle und ihrer Ablösung zusammengefasst.

Die Verminderung der Ablösungsarbeit für die Leerstellen bedingt eine erhöhte Beweglichkeit. Bei Anwesenheit eines Konzentrationsgefälles, wie es in der Berührungszone zweier miteinander reagierender Partner vorliegt, setzt die Diffusion im fehlgeordneten Kristall mit grösserer Geschwindigkeit ein als bei idealer Gitterordnung.

Auch aus diesen energetischen Betrachtungen lässt sich für die Fehlordnung im Nickeloxyd mit Chromzusatz eine Zunahme der Leerstellen im Nickel-Ionenteilgitter ableiten, durch deren geringere Ablösungsarbeit die Abnahme der Aktivierungsenergie bei der Reaktion mit Molybdänoxyd verursacht wird.

Es ist dabei noch hervorzuheben, dass die Ablösungsenergie für ein der Leerstelle benachbartes Ion nicht konstant ist, sondern mit der Leerstellenkonzentration variiert. Dies ist verständlich, wenn man überlegt, dass die Grösse der Ionenpolarisation bei einer Leerstelle durch den nahen Wirkungsbereich einer zweiten Leerstelle beeinflusst werden kann.

f) Auswertung nach der korpuskularen Fehlordnungstheorie

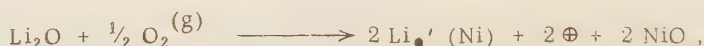
Im folgenden soll nun eine Modellvorstellung für den Einbau der Chrom- bzw. Lithium-Ionen in das Nickeloxydgitter beschrieben werden und die daraus resultierenden Fehlordnungsänderungen an Hand der Versuchsergebnisse diskutiert werden. Bei der Aufstellung der Fehlordnungsmodelle folgen wir den von WAGNER (Lit. 18) u. HAUFFE (Lit. 42) vorgeschlagenen Bildern.

1.) Einbau von einwertigen Lithium-Ionen.

Im Fehlordnungsmodell für das reine Nickeloxyd werden zweifach relativ negativ aufgeladene Nickel-Ionenleerstellen und positive Elektronendefektstellen angenommen. Beim Auflösen von Li_2O im NiO -Gitter werden zweifach positiv geladene Nickel-Ionen durch einwertige Lithium-Ionen substituiert, welche aus Elektroneutralitätsgründen eine einfach negative Überschussladung tragen; diese wird durch das Symbol $\text{Li}_{\bullet}'$ (Ni) gekennzeichnet. (Für die im Fehlordnungsgleichgewicht auftretenden Partner wird die von SCHOTTKY vorgeschlagene Nomenklatur verwendet.)

Im Nickeloxyd ist die Bildung von Leerstellen und Defektelektronen energiebegünstigt. Daher findet ein Einbau von Fremd-Ionen stets in der Richtung statt, in der die Zunahme einer dieser beiden Grössen resultiert.

Unter Berücksichtigung der Elektroneutralitätsbedingung kann die Aufnahme des Li_2O durch die Gleichung:

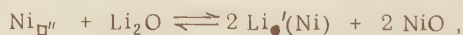


beschrieben werden. Der Einbau von Li_2O ist also mit der Zunahme der Defektelektronenkonzentration verbunden. In Abb. 18 wird das Modellbild der Fehlordnung im NiO - Li_2O -Mischoxyd gezeigt. Die Defektelektronen wurden den benachbarten Nickel-Ionen zugeordnet, welche als Ni^{3+} symbolisiert sind.

Da nach der Massenwirkungsbedingung

$$x_{\text{Ni}_{\square}''} \cdot x_{\oplus}^2 = K (p_{\text{O}_2} = \text{const.})$$

das Produkt von Leerstellen- und Defektelektronenkonzentration bei gleichem Sauerstoffdruck konstant sein muss, wird die beim Lithium-Ioneneinbau auftretende Erhöhung der Defektelektronenkonzentration durch die gleichzeitige Abnahme der Leerstellenkonzentration ausgeglichen. Nach dieser Modellvorstellung ist die Folge der Li_2O -Auflösung eine Abnahme der Ionenfehlordnung mit gekoppelter starker Zunahme der Elektronenfehlordnung. Die Herabsetzung der Leerstellenkonzentration geht aus der Einbaugleichung



welche zu der oben angegebenen äquivalent ist, noch deutlicher hervor.

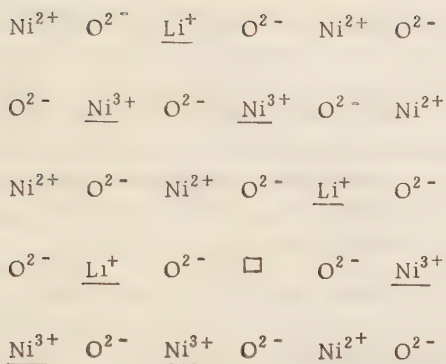


Abb. 18 Fehlordnungsmodell für den Li₂O-Einbau

Die Zunahme der Defektelektronenkonzentration kann durch die Ergebnisse zahlreicher Leitfähigkeitsmessungen belegt werden. Charakteristisch für das NiO-Li₂O-Mischoxyd ist die Unabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffdruck der Gasatmosphäre. Durch die eingebauten Li-Ionen wird die Konzentration der Defektelektronen so sehr erhöht, dass die Beeinflussung durch den O₂-Druck sich nicht mehr bemerkbar macht. Auch die Abnahme der Ni_{Li}''-Konzentration wurde durch das Ergebnis aus Oxydationsversuchen an Nickelmetall, welches mit Li₂O-dampfhaltigem Sauerstoff behandelt wurde (PFEIFFER u. HAUFFE, Lit. 52), befürwortet. Entsprechend der Abnahme der Leerstellenkonzentration wurde eine kleinere Zundergeschwindigkeit gemessen.

Der experimentelle Befund bei der Reaktion mit Li-haltigem NiO als Komponente gibt keine Anhaltspunkte für die Abnahme der Fehlordnungskonzentration. Die um 13.9 kcal kleinere Aktivierungsenergie gegenüber reinem Nickeloxyd würde eher eine höhere Ionenfehlordnung im Gitter erwarten lassen, die aber zum oben beschriebenen Modellbild im Widerspruch steht. Zur Deutung dieses Verhaltens wurden folgende Störfaktoren in Betracht gezogen:

In erster Linie wurde als Ursache für die Erniedrigung der Aktivierungsenergie die grössere Beweglichkeit und das kleinere Ionenvolumen der dreiwertigen Nickel-Ionen angenommen, deren positiver Einfluss auf die Diffusion leicht einzusehen ist.

Die Möglichkeit, dass durch die Auflösung von sechswertigen Molybdän-Ionen im oberflächennahen Bezirk des Nickeloxys die durch den Einbau des Li₂O erzielten Fehlordnungsänderungen und Farbänderungen wieder rückgängig gemacht werden, dürfte weniger in Frage kommen; denn dieser Effekt müsste

sich bei allen drei Präparaten in gleicher Weise auswirken. Bei dem grossen Angebot an MoO_3 dürften dann praktisch keine Unterschiede in der Grösse der Aktivierungsenergie zwischen den drei Proben gemessen werden. Ausserdem spricht die Tatsache, dass bereits bei 575°C nach genügend langem Erhitzen ein vollständig ausreagiertes Produkt beim Li-haltigen Reaktionsgemisch erhalten wird, gegen eine Verfälschung der gemessenen Extinktionswerte, welche von einer durch Fehlordnungsänderung bewirkten Aufhellung des schwarzen $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ -Mischoxyds herrühren könnte.

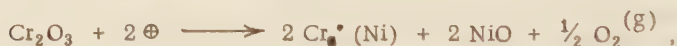
Näherliegend ist die Vermutung, dass bei der Temperung der Probe die eingebauten Lithium-Ionen durch Diffusion in das Gitter des Molybdänoxyds gelangen und dort Fehlordnungserscheinungen hervorrufen, welche eine wesentlich grössere Beweglichkeit der Molybdän-Ionen zur Folge haben, so dass also letzten Endes die Erniedrigung der Aktivierungsenergie auf veränderte Gitterverhältnisse im MoO_3 (-Oxyd) zurückzuführen wäre.

Eine endgültige Entscheidung darüber kann hier noch nicht getroffen werden; exaktere Aussagen lassen sich jedoch aus den Ergebnissen von weiteren über diese Probleme durchgeführten Versuchsreihen erwarten.

2.) Einbau von dreiwertigen Chrom-Ionen in das Nickeloxyd.

Das Auflösen von Cr_2O_3 im Nickeloxydgitter erfolgt unter ganz anderen Bedingungen. Hier werden zweiwertige Nickel-Ionen durch dreiwertige Chrom-Ionen ersetzt, welche eine positive Überschussladung mitbringen ($\text{Cr}^{\bullet\bullet}(\text{Ni})$).

Gemäss der Einbaugleichung



ist die Auflösung von Cr_2O_3 mit einer Abnahme der Defektelektronenkonzentration verbunden. Nach der Gleichgewichtsbedingung zwischen Defektelektronen- und Leerstellenkonzentration ist die Abnahme der Defektelektronenkonzentration mit der Zunahme der Leerstellenkonzentration verbunden. Nach der Elektroneutralitätsbedingung ergibt sich die vorhandene Leerstellenkonzentration zu

$$x_{\text{NiO}''} = \frac{1}{2} x_{\oplus} + \frac{1}{2} \text{Cr}^{\bullet\bullet}(\text{Ni}).$$

Die modellmässige Darstellung der Fehlordnung beim chromhaltigen Nickeloxyd wird in Abb. 19 gebracht.

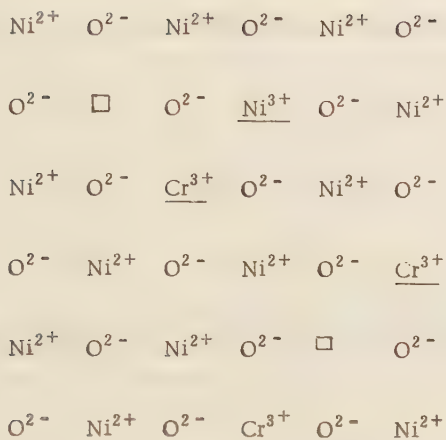


Abb. 19 Fehlordnungsmodell für den Cr_2O_3 -Einbau

Die Abnahme der Defektelektronenkonzentration kann beim Cr_2O_3 -Einbau wieder an Hand von Leitfähigkeitsmessungen bewiesen werden. Die Zunahme der Leerstellenkonzentration wird durch die Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit von Nickel-Chrom-Legierungen experimentell befürwortet (WAGNER u. ZIMENS, Lit. 53).

Die Abnahme der Aktivierungsenergie um 30 kcal Mol bei Verwendung des $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ -Mischoxyds als Reaktionskomponente steht mit der Modellvorstellung der Fehlordnungsänderung im Einklang. Durch die Zunahme der Leerstellenzahl wird die Reaktivität des Gitters erhöht.

An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, dass die an Mischoxyden gemessenen Aktivierungen stets von dem Reaktionsgeschehen, bei welchem sie bestimmt wurden, abhängen. Während für Diffusionsreaktionen stets der Ionenfehlordnungsgrad ausschlaggebend ist, werden bei katalytischen Reaktionen vor allem die Elektronen-, bzw. die Defektelektronenkonzentrationen eine Rolle spielen. So wurde z.B. für die CO-Oxydation an verschiedenen Nickeloxymischphasen die geringste Aktivierungsenergie bei grösster Defektelektronenkonzentration gemessen (SCHWAB u. BLOCK, Lit. 45).

g) Betrachtung der Elektronenfehlordnung an Hand des Bändermodells

Um ein abgerundetes Bild über die Fehlordnungserscheinungen im Nickeloxyd zu erhalten, wird die Elektronenfehlordnung nach der wellenmechanischen Betrachtungsweise am Energietermschema des Bändermodells diskutiert.

Abb. 20 stellt das für Elektronendefektleiter gültige Bändermodell dar.

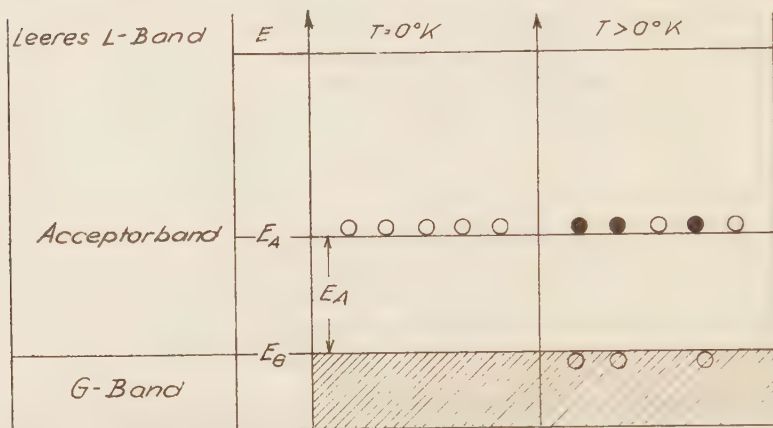


Abb. 20 Energiebänder-Modell eines Elektronendefektleiters, bei $T = 0$; und bei $T > 0^\circ K$

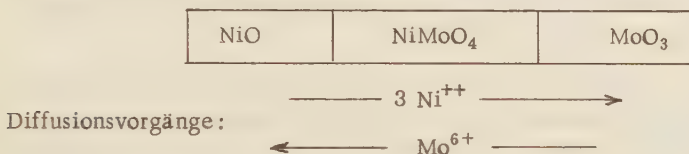
Im Gleichgewichtszustand am absoluten Nullpunkt ist das Grundband vollbesetzt, und es findet keine Elektronenleitung statt (leeres L-Band). Mit steigender Temperatur nehmen die Elektronen soviel Energie auf, dass sie aus dem höchsten Energieniveau des Grundbands über die verbotene Zone der Breite E_A in ein darüber befindliches Acceptorband zu springen vermögen. Dadurch treten im Grundband Elektronenlöcher auf. Dieses Acceptorband wurde als Störterm für die Beschreibung der Elektronenzustände im nicht stöchiometrisch zusammengesetzten Kristall eingeführt. Der grosse Abstand des Störterms vom Leitfähigkeitsband verhindert das Übertreten der Elektronen in dieses. Darauf lassen sich die katalytischen Eigenschaften des Nickeloxyds zurückführen (Lit. 54); es wirkt vor allem bei Elektronen-abgebender Chemisorption beschleunigend.

Der korpuskularen Fehlordnungstheorie entsprechend, bedeutet eine Empfängerstelle im Acceptorband eine relativ zweifach negativ geladene Nickel-Ionenleerstelle, zu deren Ladungskompensation Elektronen von benachbarten Nickel-Ionen geliefert werden; die dreiwertig zurückbleibenden Nickel-Ionen werden mit den Elektronenlöchern im Grundband identifiziert. Durch die Wanderung der Elektronenlöcher im Grundband, welche man praktisch einer Elektronenwanderung gleichsetzen kann, kommt die Defektelektronenleitung im Nickeloxyd zustande.

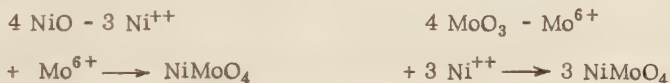
Durch den Einbau von Li_2O unter Bildung von relativ einfach negativ geladenen Besetzungsstellen ($\text{Li}_{\bullet}'(\text{Ni})$), werden die Empfängerstellen im Acceptorband vermehrt, durch den Einbau von Cr_2O_3 nimmt ihre Konzentration durch die Bildung von relativ einfach positiv geladenen $\text{Cr}_{\bullet}^{\bullet}(\text{Ni})$ -Gitterplätzen ab. Bei der Bedingung, dass jeder Term nur einmal besetzt werden darf, können im ersten Fall mehr Elektronen das Grundband verlassen. Durch die Zunahme der Elektronenlöcher im Grundband wird die Leitfähigkeit erhöht. Für den letzteren Fall gelten umgekehrte Verhältnisse.

h) Hypothese des Reaktionsmechanismus

Für die Reaktion: $\text{NiO} + \text{MoO}_3 \longrightarrow \text{NiMoO}_4$ wird an einem von WAGNER aufgestellten Reaktionsschema das Reaktionsgeschehen zunächst festgelegt und auf seine Realität untersucht.



Phasengrenzreaktion:



Zur Wahrung der Elektroneutralität müssen je Mo^{6+} -Ion 3 Ni^{++} -Ionen abgelöst werden. Eine Wanderung von neutralen MoO_3 -Molekülen wird wegen der Grösse des Komplexes nicht angenommen. Der Sauerstofftransport kann über Leerstellen im Sauerstoff-Ionenteilgitter oder über die Gasphase stattfinden.

Aus dem WAGNERSchen Reaktionsschema lassen sich vier Teilvorgänge, a) Diffusion von Ni^{++} , b) Diffusion von Mo^{6+} , c) Phasengrenzreaktion am Nickeloxyd und d) Phasengrenzreaktion am Molybdänoxyd erkennen, welche in gleichem Masse Hauptträger der Reaktion sein können. Da Diffusion und Phasengrenzreaktion gegenseitig bedingt sind, bleibt nur zu entscheiden, in welchem Grössenverhältnis die beiden Diffusionsströme während der Reaktion auftreten. Anhaltspunkte lassen sich dafür aus der Temperatur des merklichen Reaktionsbeginns gewinnen, welche mit der Temperatur der beginnenden Gitterdiffusion in einer der beiden Komponenten zusammenfällt.

TAMMANN legt den Beginn der merklichen Gitterdiffusion für Oxyde empirisch bei ungefähr der halben Schmelztemperatur fest. Nach der hohen Schmelztemperatur des Nickeloxys, F.P. = 1990°C , dürfte bei vorherrschender Ni^{2+} -Iondiffusion erst ab 950°C eine Umsetzung bemerkt werden. Die niedere mittlere Reaktionstemperatur beweist daher, dass der Materialtransport vorwiegend durch die Diffusion von Mo^{6+} in Richtung NiO ausgeführt wird. Da die Fehlordnung eines Gitters auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Fremd-Ionen denselben Einfluss ausübt, wie bei Eigendiffusion, bewirkt der höhere Fehlordnungsgehalt im Nickeloxys mit Cr-Zusatz eine Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit der Mo^{6+} -Ionen im Nickeloxys und damit ebenfalls die Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Molybdatbildung. Der Reaktionsfortgang kann also durch die Verschiebung der Phasengrenzfläche NiO/MoO_3 in das Nickeloxys gedeutet werden. — Es kann natürlich eine Beteiligung der Nickel-Ionen am Diffusionsstrom, welche vor allem bei höheren Temperaturen grössere Ausmasse annehmen kann, nicht total ausgeschlossen werden.

Im Einklang zu dieser Hypothese stehen die aus Überführungs- und Leitfähigkeitsmessungen hervorgegangenen Ergebnisse über die Zinkwolframatbildung (PSCHERA u. HAUFFE, Lit. 55)). Auch hier wird ein bevorzugter WO_3 -Transport gefunden.

Die Begründung für die bei tiefen Temperaturen gemessene Extinktionsdifferenz findet nach folgender Überlegung eine nähere Ausformung: Die Bausteine in der Oberfläche eines Gitters sind besonderen Energieverhältnissen unterworfen, da die Zugkraft nach innen nicht kompensiert wird. Daher gelten für ihr Verhalten bei einer Reaktion andere Gesetzmässigkeiten als für die Bausteine, welche im Innern des Gitters angeordnet sind. Durch die mit der Temperatur zunehmenden Wärmeschwingungen kann bei Berührung der Kristallflächen zweier Reaktionspartner der eine Partner von der Wirkungssphäre des zweiten an besonders aktiven Zentren eingefangen werden. Dieser Reaktionsschritt hat mit der herrschenden Fehlordnung im Nickeloxysgitter nichts zu tun und hängt nur von dem Oberflächenzustand ab. Beim reinen Nickeloxys und beim $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ -Mischoxys findet diese „Vorreaktion“ im Temperaturgebiet unter 500°C statt, beim Li-haltigen Nickeloxys unter 450°C . Die umgesetzte Menge ist zwar sehr gering, aber immerhin schon analytisch erfassbar. Die niederen Extinktionsdifferenzen in diesem Temperaturbereich bestätigen die Annahme, dass es sich hier hauptsächlich um Oberflächenvorgänge handelt und dass die Reaktion ohne nennenswerte Beteiligung der Gitterdiffusion abläuft.

Es ist zu erwarten, dass Diffusionsbestimmungen nach Art der Pastillreaktionen mit markierter Grenzfläche diesen Reaktionsmechanismus bestätigen werden.

Abschliessend darf gesagt werden, dass die kinetische Behandlung der Versuchsergebnisse ganz eindeutig auf den höheren Fehlordnungsgrad im NiO-Cr₂O₃-Mischoxyd durch die Zunahme der Leerstellenkonzentration hinweist.

i) Vergleich mit der Fehlordnungsänderung im Zinkmischoxyd

In einer vorhergehenden Arbeit (Lit. 56) wurde in gleicher Weise die Fehlordnungsänderung bei Zusatz von 1 Mol% Li₂O und 1 Mol% Ga₂O₃ im elektronenüberschussleitenden Zinkoxyd untersucht. Auch dort wurde der Fehlordnungsgrad durch die Beobachtung der Reaktionskinetik während der Umsetzung der verschiedenen Zinkoxydpräparate mit Kupfersulfat zu Zinksulfat und Kupferoxyd abgeschätzt.

Im Unterschied zum Nickeloxyd wurde dort die Fehlordnung beim Einbau von dreiwertigen Ionen nach der Einbaugleichung:

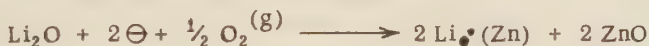


herabgesetzt. Die Zunahme der Elektronenkonzentration bewirkte nach der Massenwirkungsbedingung

$$x_{\text{Zn}^{++}} \cdot x_{\ominus}^2 = K(P_{\text{O}_2} = \text{const.})$$

eine Abnahme der Zink-Ionen auf Zwischengitterplätzen.

Durch den Einbau von einwertigen Lithium-Ionen nach der Gleichung:



wurde dagegen ein grösserer Fehlordnungsgrad wie beim reinen Zinkoxyd erreicht. Die Verminderung der Elektronenkonzentration wurde durch die Zunahme der Zink-Ionen auf Zwischengitterplätzen ausgeglichen.

Beiden Oxyden gemeinsam ist die Tatsache, dass dem grösseren Ionen-Fehlordnungsgrad eine geringere Elektronen- bzw. Defektelektronenfehlordnung entspricht.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Fehlordnungsänderungen im Nickel-oxydgitter beim Einbau von höher- und niederwertigen Kationen untersucht.

Der Fehlordnungsgrad lässt sich bei Zusatz von Li_2O und Cr_2O_3 definiert verändern; aus der Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bei Zusatz von Cr_2O_3 und der Zunahme bei Zusatz von Li_2O wird die Änderungsgrösse ermittelt.

Es wurde die Fehlordnungsänderung bei Zusatz von 1 Mol% Li_2O und von 1 Mol% Cr_2O_3 untersucht durch Beobachtung der Reaktionskinetik während der Umsetzung der verschiedenen Nickeloxydpräparate mit MoO_3 zu NiMoO_4 . Der Reaktionsumsatz wurde durch Extinktionsdifferenzmessungen abgeschätzt.

Dabei wurde gefunden:

- 1.) Beim $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ -Mischoxyd ist die Reaktionstemperatur erniedrigt, die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gross, die Aktivierungsenergie etwas kleiner. Der Häufigkeitsfaktor B ist sehr hoch.
- 2.) Beim $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ -Mischoxyd ist die Reaktionstemperatur ungefähr gleich wie beim reinen Nickeloxyd. Dagegen ist der Reaktionsumsatz, die Aktivierungsenergie und der Häufigkeitsfaktor B bedeutend kleiner.

Die Ergebnisse befürworten nach der Auswertung der energetischen Verhältnisse mit Hilfe der korpuskularen Fehlordnungstheorie den Einbau der Li- und der Cr-Ionen nach folgendem Schema:

- a) Der Einbau von einwertigen Li-Ionen erfolgt unter Zunahme der Defektelektronenkonzentration, Abnahme der Leerstellenkonzentration und einer damit verbundenen Zunahme der Gitterordnung. Die Erniedrigung der Aktivierungsenergie wird auf die grössere Beweglichkeit und den kleineren Ionenradius der Ni^{3+} -Ionen zurückgeführt. Daneben wird auch als Ursache dafür die Möglichkeit einer Fehlordnungsänderung im MoO_3 -Gitter durch eindiffundierende Lithium-Ionen diskutiert.
- b) Der Einbau von dreiwertigen Chrom-Ionen ist mit einer Zunahme der Leerstellenkonzentration und einer dadurch bedingten grösseren Reaktivität des Gitters verbunden.

Literaturverzeichnis

- 1) HEDVALL J. A. Ber. 45, 2095 (1912)
Z. anorg. allg. Chem. 86, 201, 296 (1914)
92, 301, 381 (1915)
93, 313 (1915)
- 2) HEDVALL J. A. Chem. Rev. 15, 139 (1934)
- 3) TAMMANN G. Z. anorg. allg. Chem. 39, 869 (1926)
- 4) JANDER W. Z. anorg. allg. Chem. 47, 235 (1934)
49, 879 (1936)
- 5) HEDVALL J. A. Z. anorg. allg. Chem. 96, 71 (1916)
- 6) HÜTTIG G. G. Hdb. d. Katalyse Bd. 6, 452
- 7) TAMMANN G. Z. anorg. allg. Chem. 111, 78 (1920)
160, 101 (1927)
- 8) HEVESY G. von u. OBRUTSCHEWA A. Nature (London) 115, 674 (1925)
- 9) FRENKEL J. Z. Physik 35, 652 (1926)
- 10) WAGNER C. u. W. SCHOTTKY Z. Physik (B) 11, 163 (1930)
- 11) WAGNER C. Z. Physik. Chem. Bodenstein-Festband
177 (1931); (B) 22, 181 (1933)
- 12) KOCH E. u. WAGNER C. Z. Physik. Chem. (B) 34, 317 (1936)
- 13) HÜTTIG G. u. THEIMER H. Z. anorg. allg. Chem. 246, 51 (1941)
- 14) JANDER W. u. WEITENDORF K. F. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.
41, 435 (1935)
- 15) FRICKE R. u. DÜRR W. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.
45, 254 (1939)
- 16) HAHN O. u. MÜLLER O. Z. elektr. Chem. 29, 189 (1923)
- 17) TAMMANN G. Z. anorg. allg. Chem. 143, 40 (1925)
149, 21 (1925)
- 18) HEDVALL J. A. Z. anorg. allg. Chem. 95, 67 (1916)
128, 1 (1923)
- 19) JANDER W. Z. anorg. allg. Chem. 149, 21 (1926)
241, 225 (1939)
- 20) BAUMBACH H. H. v. u. WAGNER C. Z. Physik. Chem. (B) 24, 59 (1939)
- 21) HAUFFE K. u. BLOCK J. Z. physik. Chem. 196, 438 (1951)
- 22) ENGELL H. J. u. HAUFFE K. Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 57, 762 (1953)
- 23) VERWEY W. HAAYMAN P. W. u. ROMEYN F. C. Chem. Weekblad 44, 705 (1948)

- 24) HAUFFE K. u. BLOCK J. *Ergebn. exakt. Naturw.* 25, 193 (1951)
- 25) TAMANN G. u. WESTER-
HOLD F. *Z. anorg. allg. Chem.* 149, 35 (1925)
- 26) JANDER W. *Z. anorg. allg. Chem.* 174, 15 (1928)
- 27) CARLI de F. *Atti. Linc.* (6) 1, 534 (1925)
- 28) WAGNER C. *J. chem. Phys.* 18, 62 (1950)
- 29) KRÖGER F. A., VINK H. J.
u. BOOMGARD J. Van den *Physica* 18, 77 (1952)
- 30) JOHNSON G. u. WEYL W. A. *J. Amer. cera. Soc.* 32, 398 (1949)
- 31) JANDER W. *Z. anorg. allg. Chem.* 190, 399 (1930)
- 32) SCHWAB G.-M. u.
MARHENKEL H. *Proc. II Intern. Congr. Surface Activity*
3, 206 (1957)
- 33) WAGNER C. u. BEYER J. *Z. physik. Chem. (B)* 22, 113 (1936)
- 34) BERGER S. V. *HEDVALL-Festschrift 1948 Göteborg S.* 31
- 35) SCHOTTKY W. *Z. physik. Chem.* 29, 325 (1935)
- 36) JOST W. *J. chem. Phys.* 1, 466 (1933)
- 37) JOST W. *Z. techn. Phys.* 16, 363 (1935)
- 38) MOTT N.F. u. LITTLETON
M. G. *Trans. Far. Soc.* 34, 485 (1938)
- 39) PICK H. *Naturw.* 38, 323 (1951)
- 40) MILLER jr. Ph. *Physic. Rev.* 60, 890 (1941)
- 41) HAUFFE K. u. VIERK A. L. *Z. phys. Chem.* 196, 160 (1951)
- 42) HAUFFE K. *Ann. Physik* (6) 8, 201 (1950)
- 43) ANDERSON J. S. u.
RICHARDS J. R. *Journ. Chem. Soc. London* (1946) 537
- 44) ENGELL H. J. *Z. Elektrochem. angew. phys. Chem.*
60, 905 (1956)
- 45) SCHWAB G.-M. u. BLOCK J. *Z. physik. Chem. (neue Folge)* 1, 42
(1954)
- 46) JANDER W. *Z. anorg. allg. Chem.* 163, 1 (1927)
- 47) CONSTABLE F. H. *Proc. Roy. Soc. London A* 115, 570 (1927)
A 108, 355 (1923)
- 48) CREMER E. *Advanc. in Catalysis Vol VIII N.Y.*
75 (1955)
- 49) JOST W. *J. chem. Physics* 1, 466 (1933)
- 50) MOTT N. F. u.
LITTLETON J. M. *Trans. Farady Soc.* 34, 260 (1938)
- 51) MOTT N. F. u. GURNEY R. W. *Electronic Processes in Ionic Crystals*
(1940) Oxford S. 29
- 52) PFEIFFER H. u. HAUFFE K. *Z. Metallkunde* 43, 364 (1952)

53) WAGNER C. u. ZIMEN K. E.

Acta chem. skand. 1, 574 (1947)

54) SCHWAB G.-M.

Z. Elektrochem. angew. phys. Chem.

53, 274 (1949)

55) PSCHERA K. u. HAUFFE K.

Z. anorg. allg. Chem. 264, 218 (1951)

56) SCHWAB G.-M. u. RAU M.

Z. phys. Chem. (neue Folge) 9, 127

(1956)

Lebenslauf

Am 17. Juli 1928 bin ich, Maria Rau, als Tochter des Bäckermeisters Michael Rau und seiner Gattin Sophie, geb. Rettenberger, in Kempten Allg. geboren. Nach vier Klassen Volksschule besuchte ich von 1939 bis 1947 die Städt. Mädchenoberrealschule in Kempten, wo ich im Juli 1947 mein Abitur ablegte. Das Studium der Chemie begann ich im Wintersemester 1948/49 an der Universität München. Mein Diplom-Vorexamen bestand ich im November 1951, mein Diplom-Hauptexamen im Mai 1954. Unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab war ich anschliessend mit der Ausführung meiner Diplomarbeit und der vorliegenden Dissertation am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München beschäftigt.

